

**DEPROTONIERUNG UND ALKYLIERUNG VON
3-SILYLENAMINEN
EIN EINFACHER WEG ZU 3-SILYLCARBONYL-
VERBINDUNGEN**

Inaugural Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
der Justus-Liebig-Universität Gießen
Fachbereich Chemie

vorgelegt von
Chintamani Shankarrao Sudheendranath
Chickaballapur, Indien

Gießen 1982



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Deprotonierung und Alkylierung von β -Silylenaminen

Ein einfacher Weg zu β -Silylcarbonyl-
verbindungen

Inaugural Dissertation zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften
der Justus-Liebig-Universität Gießen
Fachbereich Chemie

vorgelegt von
Chintamani Shankarrao Sudheendranath
Chickaballapur, Indien
Gießen 1982



D 26

Dekan: Prof. Dr. Günther Maier

1. Berichterstatter: Prof.Dr. Hubertus Ahlbrecht

2. Berichterstatter: Prof.Dr. Günther Maier

Tag der mündlichen Prüfung: 25 Februar 1982

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1978 bis September 1981 im Institut für Organische Chemie der Justus-Liebig-Universität Gießen angefertigt.

Meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. Ahlbrecht, unter dessen Anleitung ich diese Arbeit anfertigte, danke ich für seine Anregungen und sein Interesse.

Inhaltsverzeichnis

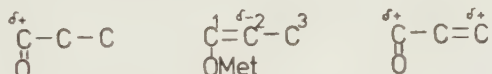
	Seite
1. Einleitung	1
1.1 Allgemeines	1
1.2 3-Oxoethylanion-Äquivalente	2
1.3 3-Oxovinylanion-Äquivalente	4
1.4 Enamine als 3-Oxoethylanion-Äquivalente	5
1.5 Verwendung von Enaminen als 3-Oxovinyl- anion-Äquivalente	6
1.6 Problemstellung	11
2.1 Darstellung der 3-silylierten Enamine	14
2.2 Versuch zur Darstellung von 3-Selenoenaminen	16
3. Deprotonierung und Alkylierung von 3-Silyl- enaminen	18
3.1 Deprotonierung und Alkylierung von 1-N-Methyl- anilino-1-phenyl-3-trimethylsilylprop-1-en <u>10a</u>	18
3.2 Deprotonierung und Alkylierung von 1-N-Methyl- anilino-2-methyl-3-trimethylsilylprop-1-en <u>10b</u>	19
3.3 Deprotonierung und Alkylierung von 1-N-Methyl- anilino-3-phenyl-3-trimethylsilylprop-1-en <u>10c</u>	20
3.4 Deprotonierung und Alkylierung von 1-N-Methyl- anilino-3-trimethylsilylprop-1-en <u>10d</u>	21
4. Darstellung von 3-Oxosilanen	23
4.1 Allgemeines	23
4.2 Darstellung von 3-Oxosilanen aus 3-Silylenaminen	23

	Seite
5. Bromierung der 3-Ketosilane <u>12</u>	25
5.1 Bromierung von 1-Phenyl-3-trimethylsilylbutanon <u>12aa</u>	25
5.2 Bromierung von 3-Silylenaminen	27
5.2.2 Bromierung der 3-Silylenamine <u>10a</u> , <u>11aa</u> u. <u>11ab</u> mit N-Bromsuccinimid	28
6. Darstellung α,β -ungesättigter Ketone aus 3-Trimethylsilylenaminen	30
6.1 Versuche zur Darstellung von α,β -ungesättigten Ketonen aus den Bromketosilanen <u>13</u>	31
6.2 Darstellung von α,β -ungesättigten Ketonen aus den Chlorenaminen <u>14</u>	32
7. Zusammenfassung	34
8. Experimenteller Teil	36
8.1 Technische Angaben	36
8.2 Reagenzien	37
8.3 Ausgangssubstanzen	38
9. Literaturverzeichnis	94
10. Formelübersicht	97

1. Einleitung

1.1 Allgemeines

Unter den synthetisch wertvollen organischen Verbindungen nehmen die Carbonylverbindungen eine dominierende Stellung ein. Sie haben zwei verschiedene Zentren der "natürlichen" Reaktivität: Das Kohlenstoffatom 1, das von einem nukleophilen Reagens angegriffen werden kann, und das Kohlenstoffatom 2, welches über das Enolat von einem elektrophilen Reagens angegriffen werden kann:



Existiert eine Doppelbindung zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 3, so kann ein nukleophiles Reagens auch das Kohlenstoffatom 3 angreifen. Diese natürliche Reaktivität kann man durch "Umpolung"¹ ändern und am Kohlenstoffatom 3 einen elektrophilen Angriff ermöglichen. Wenn es gelingt, dort eine negative Ladung zu erzeugen, erhält man dann das 3-Oxoethylanion (Homoenolat).



Wegen der Konkurrenz mit der "natürlichen" Enolat-Reaktivität der Carbonylgruppe und der Anwesenheit sowohl eines nukleophilen als auch eines elektrophilen Zentrums in demselben Molekül sind solche Homoenolate wie 1 nicht direkt zugänglich, und synthetische Äquivalente für das Synthon 1 werden gesucht.

1.2 3-Oxoethylanion Äquivalente

Um synthetische Äquivalente des Homoenolats 1 zu bekommen, sind hauptsächlich drei Wege (Schema 1) untersucht worden^{2,3}:

(1) Der Acetal-Weg:

Bei diesem Weg wird zuerst aus einer α, β -ungesättigten Carbonylverbindung ein 3-Bromacetal dargestellt, dieses in ein Magnesiumorganyl übergeführt und mit einem Elektrophil umgesetzt. In einer Variante dieser Methode wird statt Brom eine Sulfonylgruppe eingeführt, die leicht mit Butyllithium metalliert werden kann. Umsetzung mit einem Elektrophil und reduktive Entfernung der Sulfonylgruppe liefert die Carbonylverbindung.

(2) Der Heteroallylanion-Weg:

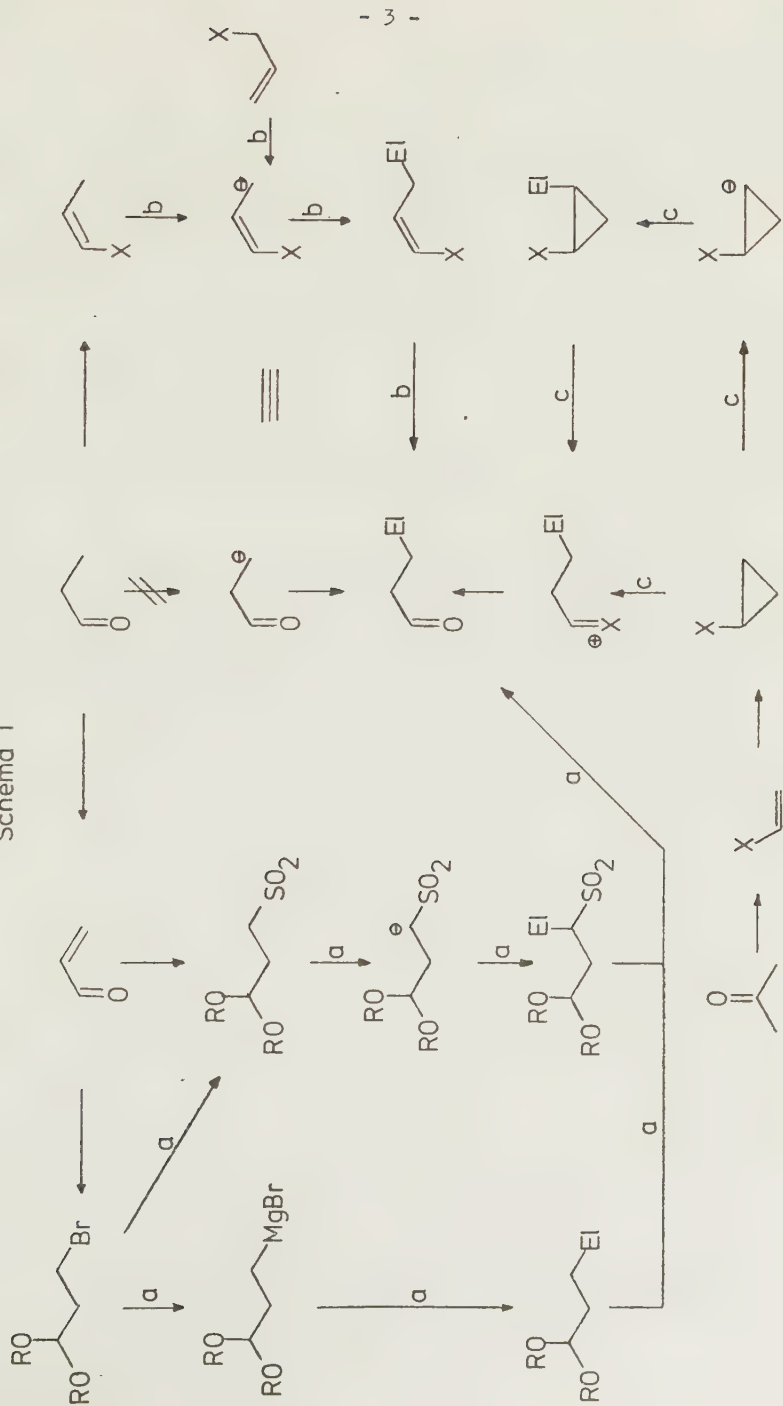
Bei diesem Weg führt man die Carbonylverbindung in eine Heterovinylverbindung über. Diese Verbindung wird deprotoniert, mit einem Elektrophil umgesetzt und anschließend hydrolysiert. Obwohl diese Methode im Vergleich zum Acetal-Weg einfacher zu sein scheint, liegt das Problem darin, hinreichende 3-selektivität zu bekommen.

(3) Der Heterocyclopropyl-Weg:

Der Angriff eines starken Elektrophils auf einen heterosubstituierten Dreiring führt zu einer Ringöffnung. Anschließende Hydrolyse ergibt das erwünschte Produkt. Die Cyclopropane kann man über Heterovinylverbindungen aus Carbonylverbindungen darstellen.

Eine Variante verwendet Cyclopropylanion, das elektrophil substituiert und anschließend mit Säuren gespalten wird. Ein Nachteil dieses Weges ist, daß nur starke Elektrophile (H^+ , Hg^{2+} , D^+ , Hal_2 und NBS) mit dem Cyclopropan reagieren können. Ein weiterer Nachteil liegt in der geringen Regio-selektivität der Ringöffnung.

Schema 1



a: Acetylweg b: Heteroallylwanweg c: Heterocyclopropylweg

1.3 3-Oxovinylanion-Äquivalente

Führt man formal in 1 eine Doppelbindung ein, so kommt man zum Dehydrohomoenolatanion 2, welches auch ein sehr beehrtes Synthon ist.¹ Daher hat es nicht an Versuchen gefehlt, Äquivalente für dieses Synthon zu finden. Im folgenden wird eine Zusammenfassung der verschiedenen Versuche gegeben.



In der Literatur ist die direkte Bildung eines 3-Oxovinylanions nur in einem Fall bekannt⁴ (als Zwischenprodukt postuliert⁵). Wird die Carbonylgruppe als Carboxylat⁴ oder Silylenolether⁶ maskiert, läßt sich 2 durch Brom⁴- oder Zinn⁶-lithiumaustausch gewinnen.

Da diese Methoden aber präparativ unbefriedigend sind, wurden wieder verschiedene Umwege zu 2 eingeschlagen. Um 1 in 2 zu überführen ist eine Dehydrierung nötig. Am häufigsten wurden daher Homoenolatäquivalente durch elektrophile Thiolierung und anschließende Dehydrothiolierung in Dehydrohomoenolatäquivalente überführt. So beim ersten angegebenen Äquivalent dem 1,3-Bis(methylthio)allylanion⁷, über ein ähnliches Äquivalent ist auch später berichtet worden⁸. Seitdem sind verschiedene andere Strategien entwickelt worden um synthetische Äquivalente für 2 zu finden. Analoge Äquivalente wurden erzeugt durch:

- (1) Thiolierung von Allylthiocarbamid und nachfolgender 3,3 sigmatroper Umlagerung^{9,10}.
 - (2) Deprotonierung von 1,3-bis(phenylthio)alkenen.¹¹
 - (3) Deprotonierung von 3-Methoxy-1-phenylthio-1-propen¹².
- Gelegentlich ist die Oxidation auch auf andere Weise durchgeführt worden¹³.

Während die bisher beschriebenen Verfahren den Heteroallylanion-Weg einschlagen, kann 2 auch über den Acetal-Weg erzeugt werden.¹⁴⁻¹⁷ Dazu wurden 3-Sufonylacetale und 3-Nitroacetale nach Metallierung alkyliert und nachher die Sulfonylgruppe bzw. die Nitrogruppe eliminiert. Epoxy-sulfon¹⁸ fand auch ähnliche Verwendung. Verwandt damit

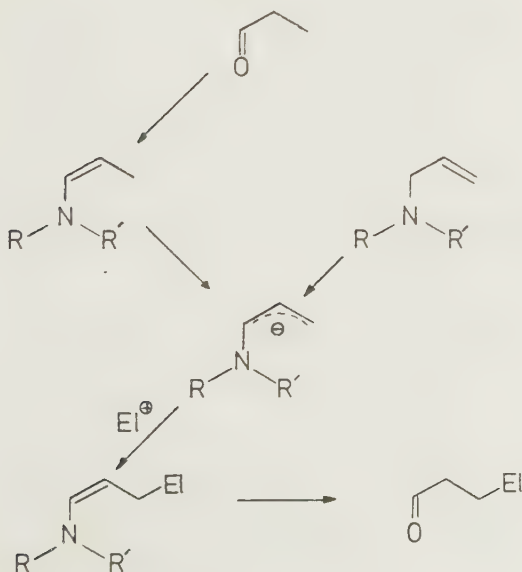
ist die Wittig-Reaktion eines Phosphoniumthioacetals¹⁹. Will man die Einführung eines Heteroelements und anschließende Eliminierung vermeiden, muß man von einem Heteroallen oder Acetylen ausgehen. Auch hierfür gibt es einige Beispiele²⁰⁻²⁴.

Eine 1,4-Addition von Cyanidionen an α,β -ungesättigte Ketone, Metallierung und Reaktion des Produktes mit einem Elektrophil ist äquivalent einer 2-Alkylierung von α,β -ungesättigten Ketonen²⁵.

1.4 Enamine als 3-Oxoethylanion-Äquivalente

Enamine sind durch Kondensation von sekundären Aminen mit enolisierbaren Carbonylverbindungen leicht zugänglich. Verfügt ein Enamin an C-3 über ein Wasserstoffatom, sollte es im Prinzip mit starken Basen in das Aminoallylanion überführbar sein (Schema 2).

Schemg 2



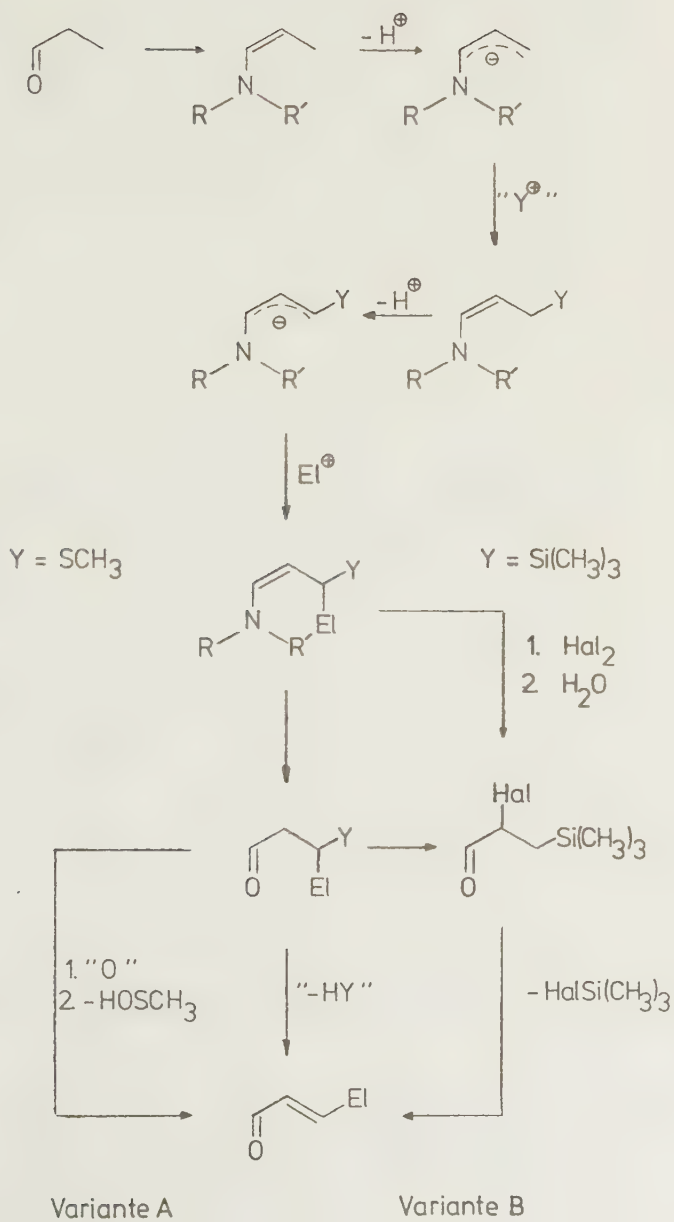
Das gleiche Anion entsteht während der basenkatalysierten Umlagerung des Allylamins in das Enamin. Wird das ambidente Aminoallylanion von einem Elektrophil in 3-Stellung angegriffen, liefert die Hydrolyse des entstehenden Enamins die an C-3 elektrophil substituierte Carbonylverbindung. Das Enamin dient nun in seiner deprotonierten Form als Ersatz für ein Homoenolat 1 (für eine ausführliche Diskussion siehe Lit. 2).

Ausführliche Arbeiten unserer Arbeitsgruppe haben gezeigt, daß deprotonierte Enamine über hohe 3-Selektivität verfügen und daher mit Erfolg als Homoenolat-Äquivalente eingesetzt werden können²⁶⁻³³.

1.5 Verwendung von Enaminen als 3-Oxovinylanion-Äquivalente

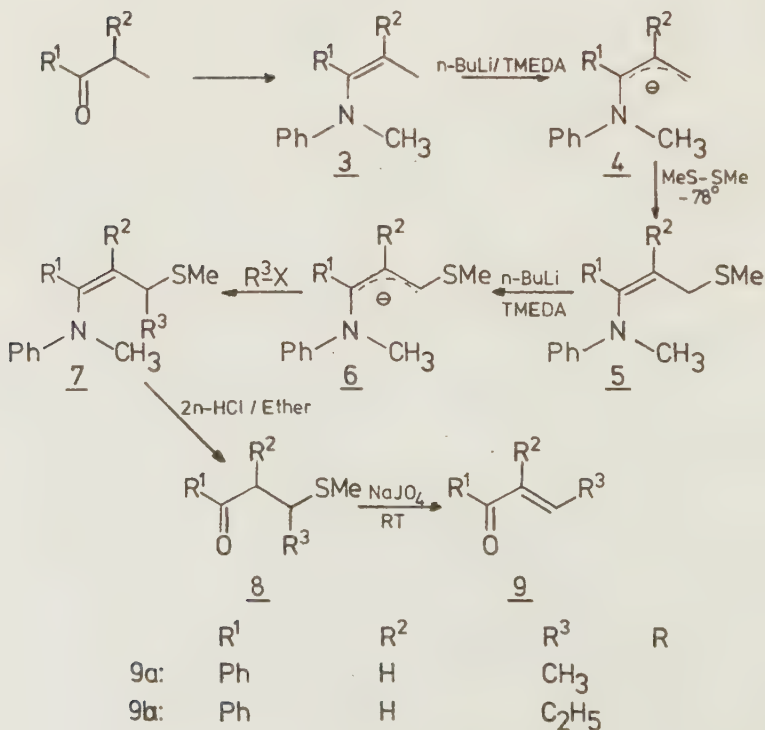
Eine logische Konsequenz der Verwendung von Enaminen als Homoenolatsynthon-Äquivalente ist ihr weiterer Aufbau zu 3-Oxovinylanion-Äquivalenten durch gezielte Einführung einer Doppelbindung innerhalb des Reaktionswegs. Zwei mögliche Varianten dieses Enamin-Wegs zu Dehydrohomoenolat-Äquivalenten sind in Schema 3 dargestellt. Schema 3 wird hier kurz erläutert: Aus der entsprechenden Carbonylverbindung wird das Enamin dargestellt. Nach Metallierung des Enamins wird es mit einem Elektrophil $Y^{\bullet}$ umgesetzt. Die Gruppe Y muß abspaltbar sein und den 3-dirigierenden Einfluß des Enaminstickstoffs unterstützen. Die so erhaltene Verbindung wird erneut deprotoniert und mit einem Elektrophil umgesetzt. Nach diesem Schritt gibt es zwei Möglichkeiten der Weiterverarbeitung. Nach Variante A wird die Carbonylverbindung aus dem Enamin durch Hydrolyse zurückgewonnen und die Gruppe Y (z. B. SCH_3) oxidativ eliminiert, um zur ungesättigten Carbonylverbindung zu gelangen. Nach Variante B ($Y = Si(CH_3)_3$) wird das Enamin entweder zuerst halogeniert und dann hydrolysiert oder zuerst hydrolysiert und dann halogeniert. In beiden Fällen erhält man die 3-Oxosilane, die nach Fleming et al. (s. u.) leicht in α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen überführbar sind.

Schema 3

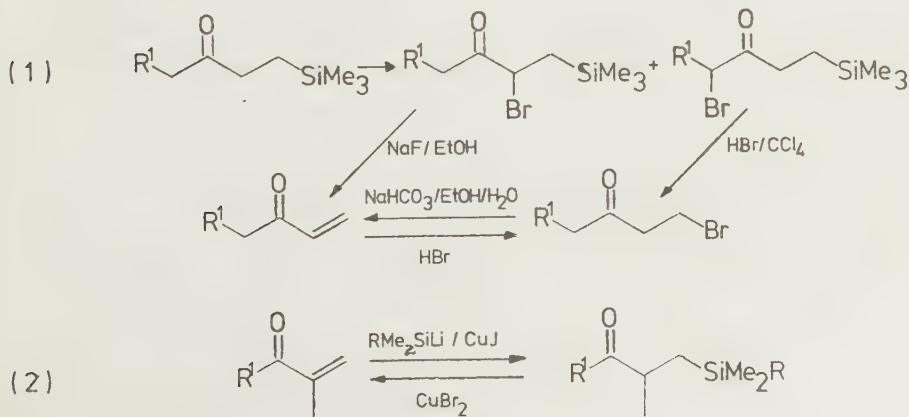


In meiner Diplomarbeit ³⁴ hatte ich die Realisierbarkeit von Variante A, wie sie in Schema 4 dargestellt ist, untersucht. Ist Y eine $-SCH_3$ Gruppe und R' ein Phenylrest, so konnte das entsprechende Enamin ohne große Schwierigkeiten dargestellt werden. Mit Y = $-SPh$ oder R' = H wurde es dagegen schwieriger, eine Bis- γ -thiolierung zu vermeiden. Im allgemeinen gelingt eine Eliminierung der Methylthiogruppe schlechter als die einer Phenylthiogruppe. Die Reaktionssequenz des Schemas 4 konnte jedoch für die Verbindungen 9a und 9b realisiert werden.

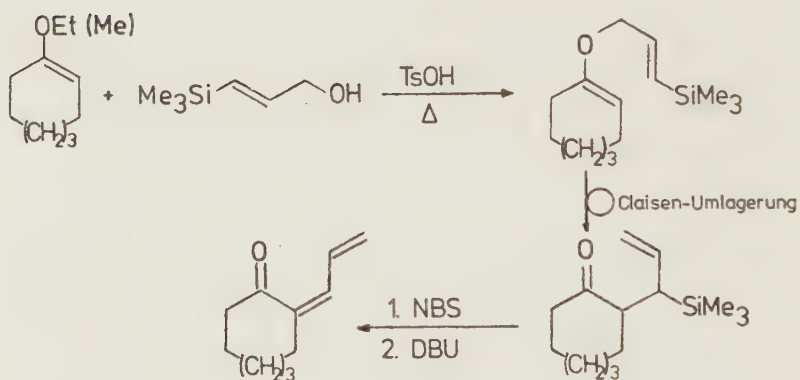
Schema 4



Propiophenonenamin wurde mit n-Butyllithium/TMEDA deprotoniert und bei -78°C (Methanol/Trockeneis) mit Dimethyldisulfid umgesetzt. Dann wurde entweder direkt nach einem Eintopfverfahren mit n-Butyllithium oder nach Isolierung mit n-Butyllithium/TMEDA erneut deprotoniert und mit dem entsprechenden Elektrophil umgesetzt (Methyljodid oder Ethyljodid). Die alkylierten 3-Methylthioenamine wurden mit 2n HCl/Ether im Zweiphasensystem zu den entsprechenden Ketonen hydrolysiert. Oxidative Eliminierung der Methylthiogruppe lieferte die α,β -ungesättigten Ketone 9a und 9b. Die Oxidation wurde mit Natriummetaperjodat bei Raumtemperatur durchgeführt. Über die gleiche Reaktionsfolge mit einem deprotonierten Allylsilylether wurde kürzlich berichtet⁴². Erheblich attraktiver als Variante A ist Variante B. Erstens ist in unserer Arbeitsgruppe Trimethylchlorsilan ein Routineabfangreagens für 3-metallierte Enamine und zweitens können 3-Silylketone, wie schon erwähnt, leicht in α,β -ungesättigte Ketone überführt werden. Fleming und Mitarbeiter^{35,36} haben die Umwandlung von α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen in 3-Silylcarbonylverbindungen und auch die umgekehrte Reaktion, d. h. die Umwandlung von 3-Silylcarbonylverbindungen in α,β -ungesättigte Verbindungen, untersucht. Die Bedingungen, unter welchen die beiden Reaktionen durchgeführt werden können, sind hier angegeben:

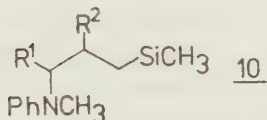


Kuwajima und Mitarbeiter³⁷ stellten analog 2-substituierte 3-Trimethylsilyl-4-en-1-one durch Reaktion von Vinylethern mit 3-Trimethylsilylallylalkohol und anschließender Claisen-umlagerung dar. Diese Verbindungen lieferten nach Bromierung mit N-Bromsuccinimid und Eliminierung mit Diazabicycloundecen (DBU) die α,β -ungesättigten Ketone. Die Reaktion sei an einem Beispiel dargestellt:



1.6 Problemstellung

In unserer Arbeitsgruppe wurde Trimethylsilylchlorid viel als Abfangreagens verwendet, um die Metallisierbarkeit von Enaminen zu überprüfen. Als für weitere Reaktionen verwendbare Verbindungsklasse wurden die 3-silylierten Enamine 10 jedoch bis zu

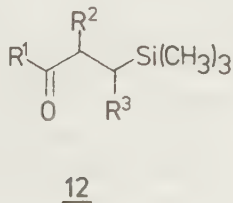
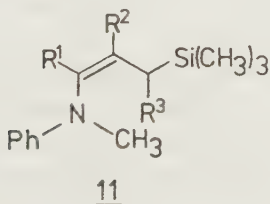


Beginn meiner Arbeit nicht gezielt synthetisiert. Ihre Metallierung war nur vereinzelt durchgeführt worden.^{27, 38}

Meine ersten Aufgaben waren daher die

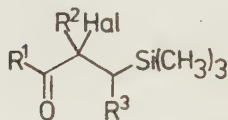
Metallisierung von 10, die Reaktivität bei der Alkylierung des erhaltenen Anions und die Selektivität der Alkylierung zu untersuchen und so zu optimieren, daß sowohl eine synthetisch hinreichende 3-Selektivität des elektrophilen Angriffs als auch eine gute Ausbeute an Endprodukt erhalten werden kann.

Diese Aspekte sind bedeutend für die Verwendbarkeit von 3-metallierten Enaminen als 3-Oxovinylanionäquivalente, da in der Literatur auch regioselektiver Angriff^{39,40} (und 3 in Bezug auf die Trimethylsilylgruppe) auf deprotonierte Allylsilane beobachtet worden ist. Die Wahl der Metallisierungsbedingungen bei der Deprotonierung von Verbindungen des Typs 10 wird erschwert dadurch, daß die Bedingungen wirksam genug sein müssen, um aus der -CH₂-Gruppe ein Proton zu abstrahieren, aber mild genug damit die Silylgruppe erhalten bleibt. Die deprotonierten 3-Silylenamine stellen nur dann Äquivalente für 3-Oxovinylanionen dar, wenn die alkylierten Silylenamine (11) vollständig zu Carbonylverbindungen (des Typs 12) hydrolysiert werden können.



Es war daher meine zweite Aufgabe, die Hydrolysebedingungen so zu optimieren, daß eine vollständige Hydrolyse der 3-Alkylsilylenamine ohne Verlust der Trimethylsilylgruppe stattfindet. Weil wenige Vertreter dieser Substanzklasse (12) in der Literatur beschrieben sind, war es zu Anfang meiner Arbeit nicht bekannt, wie beständig diese Verbindungen in Gegenwart von Säuren sind.

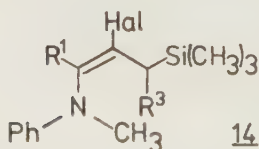
Um zu beweisen, daß 3-metallierte Silylenamine tatsächlich 3-Oxovinylanionäquivalente darstellen, sollte ich aus den alkylierten Enaminen (11) Halogencarbonylverbindungen (des Typs 13) darstellen und durch gezielte Eliminierung zu un-



13

gesättigten Carbonylverbindungen gelangen. Das Problem dabei stellt die ausschließliche Einführung des Halogenatoms in die 1-Position zur Carbonylgruppe dar. Obwohl

die Methode von Fleming und Goldhill³⁵ sowohl eine Bromierung von silylierten Ketonen als auch die Darstellung α, β -ungesättigter Ketone durch Debromosilylierung der resultierenden Produkte beschreibt, war noch zu prüfen, ob diese Methode für meine Zwecke geeignet sei. Der alternative Weg, die Darstellung halogenierter Enamine des Typs 14 aus 11 und spätere Hydrolyse und Eliminierung zu α, β -ungesättigten Carbonylverbindungen, sollte auch von mir untersucht werden. Bei der Darstellung der halogenierten Enamine,



14

ist eine regiospezifische Einführung des Halogenatoms möglich. Jedoch sind diese Verbindungen sehr schwer zu isolieren und zu charakterisieren⁴¹. Bei dieser

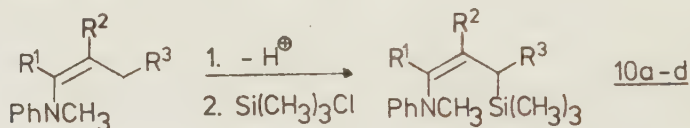
Untersuchung waren zwei Probleme zu lösen:

- (1) Hydrolysebedingungen zu finden, bei denen die Halogenenamine zu 1-Halogencarbonylverbindungen 13 hydrolysieren
- (2) Eliminierungsbedingungen zu finden, bei denen Eliminierung beider, des Halogenatoms und der Trimethylsilylgruppe, leicht erfolgt.

Zusammenfassend war das Ziel meiner Arbeit, jeden einzelnen Schritt der Variante B in Schema 3 ($Y=Si(CH_3)_3$) zu überprüfen und so den Beweis zu führen, daß deprotonierte 3-Silylenamine 3-Oxovinylanionäquivalente darstellen.

2.1 Darstellung der 3-silylierten Enamine 10

Die 3-silylierten Enamine 10a²⁷, 10b³¹, 10c²⁷ und 10d³¹ sind bekannt. Sie wurden aus den entsprechenden Enaminen, 10d aus dem entsprechenden Allylamin als Vorläufer dargestellt. Bei der Darstellung von 10d wurde jedoch nach einer verbesserten Methode metalliert.



	R ₁	R ₂	R ₃
a:	C ₆ H ₅	H	H
b:	H	CH ₃	H
c:	H	H	C ₆ H ₅
d:	H	H	H

bei d

bei d Vorläufer Allylamin 15

Bei der Darstellung von 10a aus 3a tritt ein interessantes Phänomen auf: Enamin 3a kann mit n-Butyllithium in Tetrahydrofuran (THF) entweder nach der Methode von Reucker³², mit N,N,N'-Tetramethylethylendiamin (TMEDA) als Hilfsbase, oder nach Rauchschiwalbe²⁷ mit Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) als Hilfsbase vollständig metalliert werden. Wenn bei der Metallierung von 3a TMEDA als Hilfsbase verwendet wurde, wurden nach Metallierung und anschließender Reaktion mit Trimethylchlorsilan (TMCS) Signale des Edukts im ¹H-NMR-Spektrum des Produkts gefunden. Dagegen traten bei Verwendung von HMPT als Hilfsbase keine Signale des Edukts 3a im Spektrum des Endprodukts auf.

Bei der Metallierung von 10d erzielt man bessere Ausbeuten und ein viel einheitlicheres Produkt, wenn die Metallierung in Tertiärbutylmethylether (TBME) statt in

Tabelle-2 NMR-Daten der Enamine 3a-d und 10a-d

Nr.	¹ H-NMR-Daten ^a			¹³ C-NMR-Daten ^b						
	δ_{H^1}	δ_{H^2}	δ_{H^3}	δ_{C^1}	δ_{C^2}	δ_{C^3}	δ_{C^i}	δ_{C^o}	δ_{C^m}	δ_{C^p}
<u>3a</u>	-	5.88, q, J=7	1.58	144.5	121.3	13.8	148.3	112.5	129.5	117.1
<u>10a</u>	-	5.95, t, J=8.5	1.55	141.4	124.3	19.6	147.9	112.1	128.7	116.4
<u>3b</u>	5.68	-	1.49/1.58	129.8	126.9	17.8	148.7	113.2	128.9	117.6
<u>10b</u>	5.61	-	1.51/1.61	128.0	126.7	22.5	149.2	113.4	129.1	117.7
<u>3c</u>	5.98	4.98, d/t, J=8/7	3.32	134.4	103.0	37.2 ^c	148.1	116.9	128.7	120.4
<u>10c</u>	6.08, d, J=8	5.35, d/d, J=8/11.5	3.22	132.8	103.5	39.7	147.9	116.5	129.2	119.9
<u>3d</u>	5.97, d J=8	4.81, J=8/7	1.58	134.5	114.0	13.0	148.3	114.0	129.1	118.4
<u>10d</u>	5.92, d/d J=8/1.5	4.98, d/t, J=8/8.5	1.43, d/d, J=8.5/1.5	132.5	112.9	19.6	148.3	116.4	129.3	119.7

a: 3a und 10a in CDCl₃
3b, 10b, 3d und 10d in C₆D₆
3c und 10c in CCl₄
in ppm
TMS als innerer Standard
J in Hz

b: 3a-3d in C₆D₆
10a-10d in C₆D₆
in ppm
TMS als innerer Standard

c: Werte für das E-Isomer

Petrolether³¹ durchgeführt wird. Die Metallierung in TBME wird bei -78°C statt bei 0°C (Petrolether) durchgeführt. Die Verbindungen 10a-10d sind zwar unzersetzt destillierbar, bei der gaschromatographischen Untersuchung von 10d wurde jedoch ein Nebenprodukt angezeigt, dessen Anteil mit der Injektionstemperatur steigt. Dieses Nebenprodukt konnte bisher nicht identifiziert werden.

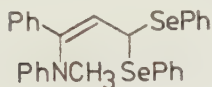
In der Tabelle 2 sind die NMR-spektroskopischen Daten von 10a-10d den entsprechenden Werten der unsilylierten Enamine 3a-3d gegenübergestellt. Sowohl die ^1H -NMR-Daten der Verbindungen 3a-3d und 10a-10d als auch die ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen 3a-3d wurden der Literatur ^1H -NMR: 3a, 3c²⁷, 3b³¹, 3d⁴³; ^{13}C -NMR: 3a-3d³³, entnommen. Die ^{13}C -NMR-Daten der Verbindungen 10a-10d wurden durch eigene Messung erhalten.

Die ^1H -NMR-Signale der an C-3 gebundenen Wasserstoffatome der silylierten wie der unsilylierten Verbindung zeigen sehr ähnliche chemische Verschiebungen. Die Kopplungskonstante für die Kopplung dieser Wasserstoffatome mit den an C-2 gebundenen ist bei der silylierten Verbindung größer. Das ^{13}C -NMR-Signal des Kohlenstoffatoms 3 ist bei der silylierten Verbindung gegenüber dem der unsilylierten deutlich nach tiefem Feld verschoben.

2.2 Versuch zur Darstellung von 3-Selenoenaminen

Die Einführung einer Phenylselenogruppe in ein organisches Molekül und anschließende Eliminierung dieser Gruppe als Selenoxidderivat ist eine Standardmethode, um eine C-C Doppelbindung zu erzeugen. Dieser Prozeß verläuft unter viel mildereren Bedingungen als die Eliminierung einer Phenylthiogruppe⁴⁴. Es wurde überlegt ob diese Methode möglicherweise zur Darstellung eines Äquivalents für Synthon 2 zu gebrauchen ist. Daher wurden 5mmol 3a in 30ml THF gelöst und in Gegenwart von 1ml HMPT bei 0°C deprotoniert (mit n-Butyllithium). Nach zweistündigem Rühren bei 0°C wurde das Anion für 0.5 Stunden auf -78°C gekühlt und 5.5mmol

Diphenyldiselenid, gelöst in 5ml Tetrahydrofuran, wurden zugegeben. Nach 2.5 Stunden Rühren bei -78°C wurde das Gemisch auf Raumtemperatur erwärmt und wässrig aufgearbeitet. Ein 100MHz ^1H -NMR-Spektrum zeigte ein Quartett bei $\delta=5.97\text{ppm}$, das von dem vinyllischen Proton des Eduktes verursacht wird, und ein Dublett bei $\delta=6.73\text{ppm}$ ($J=8\text{Hz}$) welches dem Signal des Vinylprotons der Diphenylselenoverbindung zuzuordnen ist.



Das Verhältnis Diselenoverbindung : Edukt betrug 61 : 39 (geschätzt aus dem Verhältnis der Flächen unter dem Dublett und dem Quartett). Während meiner Diplomarbeit³⁴ hatte ein

ähnlicher Versuch mit Diphenyldisulfid und 3a ein bis-phenylthioliertes Propiophenonenamin und das Edukt 3a geliefert, die Bisthiolierung konnte nicht vermieden werden. Daher wurden weitere Versuche zur Darstellung des 3-Phenylselenopropiophenonenamins aufgegeben.

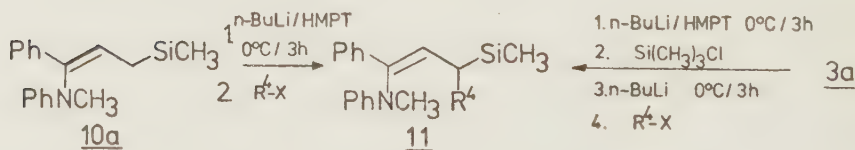
3. Deprotonierung und Alkylierung von 3-Silylenaminen

Die Deprotonierung der silylierten Enamine 10a-10d benötigte. unter den gleichen Metallierungsbedingungen längere Reaktionszeiten, obwohl durch die benachbarte Silylgruppe die Abspaltung des Protons erleichtert werden sollte⁴⁵. Im folgenden werden die bei der Deprotonierung der einzelnen Systeme gemachten Erfahrungen beschrieben.

3.1 Deprotonierung und Alkylierung von 1-N-Methylanilino-1-phenyl-3-trimethylsilyl-propen-1 10a

10a kann unter den gleichen Bedingungen wie 3a (n-Butyllithium/HMPT) deprotoniert werden. Die Deprotonierung und die anschließende Alkylierung verläuft in diesem Falle so sauber, daß man die ganze Reaktion als "Eintopfverfahren" mit 3a als Ausgangssubstanz durchführen kann, ohne daß 10a isoliert werden muß (siehe Schema 5).

Schema 5



	$\text{R}^4\text{-X}$	Ausbeute (%) ⁺
<u>11aa</u>	CH_3J	81
<u>11ab</u>	$\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$	84
<u>11ac</u>	$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{J}$	75
<u>11ad</u>	Allylbromid	80

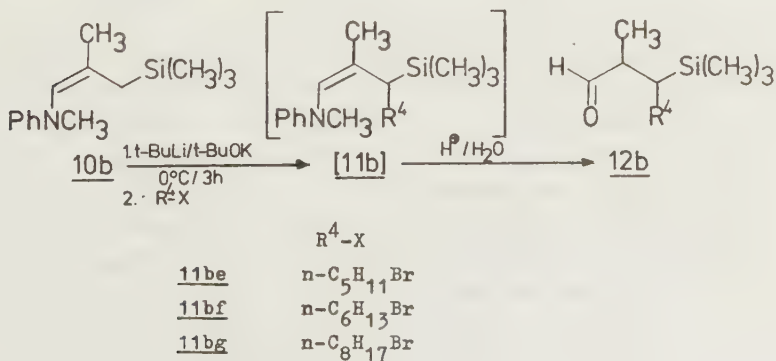
+ bezogen auf 3a im "Eintopfverfahren"

Die Reaktion des Anions mit den Elektrophilen CH_3J , $\text{C}_2\text{H}_5\text{-J}$, Allylbromid war sehr schnell, wie man durch die Entfärbung des Anions beobachten konnte. Bei $(\text{CH}_3)_2\text{CHJ}$ musste man dagegen 2.5 Stunden rühren, um eine völlige Entfärbung des Reaktionsgemisches zu erreichen. Die Verbindung 11ac ist eine zähe Flüssigkeit, und es treten beträchtliche Verluste während der Destillation auf.

Die ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren der Produkte 11aa-11ad wiesen auf eine kleine Menge (ca. 10%) des E-Isomeren hin. In allen Fällen wurde ausschließlich Angriff des Elektrophils in 3-Stellung beobachtet.

3.2 Deprotonierung und Alkylierung von 1-N-Methylanilino-2-methyl-3-trimethylsilyl-propen-1 10b

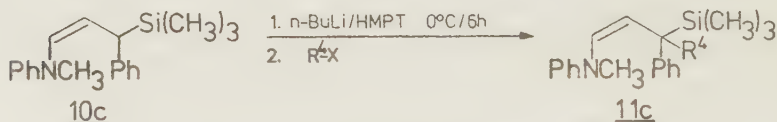
Die Verbindung 10b kann in Petrolether (Kp. $30-50^\circ\text{C}$) mit Kaliumtertiärbutanolat und Tertiärbutyllithium metalliert werden. Anschließende Alkylierung liefert ausschließlich die 3-alkylierten Verbindungen 11be-11bg. In diesem Fall wurde auf eine Isolierung verzichtet, die Rohprodukte wurden direkt zu den Aldehyden 12be-12bg hydrolysiert (siehe Kapitel 4).



Erstaunlicherweise wurde in keinem Fall Angriff an C-1 beobachtet, obwohl in 3-Stellung eine sterisch anspruchsvolle Trimethylsilylgruppe vorhanden ist und die unsilylierte Verbindung 3b unter diesen Bedingungen auch in 1-Position angegriffen wird.

3.3 Deprotonierung und Alkylierung von 1-N-Methylanilino-3-phenyl-3-trimethylsilyl-propen-1 10c

Die Verbindung 10c kann mit n-Butyllithium und HMPT bei 0°C (6h) metalliert werden. Anschließende Alkylierung liefert ausschließlich 3-alkylierte Verbindungen 11c. Die Produkte 11ca-11cb und 11cg wurden so dargestellt.



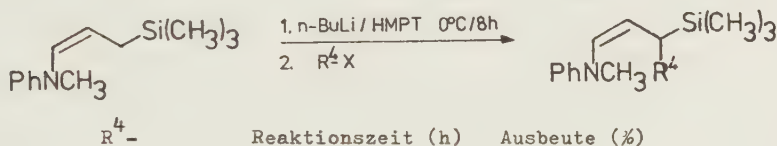
	$\text{R}^4\text{-X}$	Ausbeute (%) ⁺
<u>11ca</u>	CH_3J	79 " enthält geringe Menge <u>10c</u>
<u>11cb</u>	$\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$	77
<u>11cg</u>	$\text{n-C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$	83
+ bezogen auf <u>10c</u>		

In allen Fällen wurden E-Z-Isomerengemische der homologen Enamine erhalten. Ein 1-Angriff des Elektrophils wurde niemals beobachtet.

10c konnte nicht mit Hilfe von Kaliumtertiärbutanolat-tertiärbutyllithium bei 0°C metalliert werden. Unter diesen Bedingungen fand eine partielle Entsilylierung statt. Ebenso gelang es nicht, 10c bei -78°C mit Hilfe von n-Butyllithium/HMPT zu metallieren.

3.4 Deprotonierung und Alkylierung von 1-N-Methylanilino- 3-trimethylsilyl-propen-1 10d

Die Verbindung 10d kann mit n-Butyllithium im Überschuß und HMPT bei 0°C (8h) metalliert werden. Anschließende Alkylierung liefert ausschließlich 3-alkylierte Verbindungen 11d. Die Reaktionszeit hing vom verwendeten Alkylierungsmittel ab. Ihr Ende konnte an der Entfärbung des Reaktionsgemisches erkannt werden. 11da-11dc, 11de-11dg und 11dh wurden wie folgt dargestellt:



<u>11da</u>	CH_3J	1	84
<u>11db</u>	$\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$	1	81
<u>11dc</u>	$(\text{CH}_3)_2\text{CHJ}$	1	+
<u>11de</u>	$\text{n-C}_5\text{H}_{11}\text{Br}$	2	76
<u>11df</u>	$\text{n-C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$	5	79
<u>11dg</u>	$\text{n-C}_8\text{H}_{17}\text{Br}$	2	78
<u>11dh</u>	$\text{c-C}_5\text{H}_9\text{Br}$	3	4

+ Diese Verbindungen wurden nach Hydrolyse charakterisiert (siehe Kapitel 4).

Auch bei 10d wurde das bei 10a erfolgreich durchgeführte "Eintopfverfahren" zur Darstellung der homologen Enamine erprobt. Wegen der geringen Acidität des Allylamins (15) muß zunächst eine Metallierung mit Kaliumtertiärbutanolat und Tertiärbutyllithium in Petrolether und anschließende Silylierung erfolgen. Um ein "Eintopfverfahren" durchzuführen sollte daher das silylierte Enamin 10d mit Kaliumtertiärbutanolat und Tertiärbutyllithium metallierbar sein. Wenn 10d mit Kaliumtertiärbutanolat und Tertiärbutyllithium metalliert und mit Methyljodid umgesetzt wurde, konnte die Verbindung 11da mit einer Ausbeute von 84% isoliert

werden. Bei der analogen Reaktion mit Äthyljodid erfolgte neben der angestrebten 3-Alkylierung auch in erheblichen Umfang 1-Alkylierung. Aus diesem Grund wurde nicht weiter versucht, das "Eintopfverfahren" durchzuführen.

4. Darstellung von 3-Oxosilanen

4.1 Allgemeines

3-Oxosilane sind, wie schon erwähnt^{35a,35b}, maskierte Enone und daher von präparativem Interesse. Sie sind durch verschiedene Methoden dargestellt worden, wie: der Alkylierung von Enolaten und Iminen mit Trimethylsilylmethyljodid^{36b}, durch eine Reaktionsreihe, bei der der wichtigste Schritt ebenfalls der elektrophile Angriff von Trimethylsilylmethyljodid auf das Natriumsalz von Essigester darstellt⁴⁶, durch die Hydroformylierung eines Alkenylsilans mit Kohlenmonoxid und Wasserstoff in Gegenwart von Kobaltcarbonyl⁴⁷, durch UV-Bestrahlung eines Gemisches aus Katalysatoren, Alkenylsilan und Acetaldehyd⁴⁸, durch elektrophilen Angriff von Triphenylchlorsilan auf 3-Phenylpropyllithium, Dibromierung und anschließende Hydrolyse mit Silberacetat⁴⁹, durch Oxidation eines Silylalkohols⁵⁰, durch Reaktion eines Vinylethers mit einem silylierten Allylalkohol und anschließender Umlagerung⁵¹, durch trockene Destillation des Kaliumsalzes einer silylierten Carbonsäure⁵², durch Umsetzung von Trimethylchlorsilan mit metallierten Vinylboranen und anschließender Oxidation mit Wasserstoffperoxid⁵³ und durch Umlagerung von β - γ -Epoxyasilanen⁵⁴. Die am häufigsten verwendete Methode ist die Addition eines Chlorsilans in Gegenwart von Magnesium oder Lithium an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen⁵⁵⁻⁵⁷.

4.2 Darstellung von 3-Oxosilanen aus 3-Silylenaminen

Enamine lassen sich bekanntlich sehr leicht sauer zu den entsprechenden Carbonylverbindungen hydrolysieren. Dennoch war nicht bekannt, ob diese Reaktion auf die 3-Silylenamine übertragbar ist, ohne daß es unter dem Einfluß der Säure zu einer Spaltung der C-Si Bindung kommt. Wie die nachstehenden Ergebnisse zeigen, stellt diese denkbare Nebenreaktion keine Komplikation dar, denn in allen Fällen gelang es im Zweiphasensystem (Ether/4n HCl) die Hydrolyse

zu den 3-Oxosilanen 12 durchzuführen. Es ist auch nicht nötig, die silylierten Enamine 11 vor der Hydrolyse zu reinigen. Die Verbindungen des Typs 12 sind in höheren Ausbeuten direkt aus 10 zugänglich. Im Fall der Ketonenamine (11a Typ) musste während der Hydrolyse 8 Stunden zum Sieden erhitzt werden. Die übrigen Verbindungen werden bei Raumtemperatur innerhalb von 24 Stunden hydrolysiert.

Im Fall des Enaminsystems g war es demzufolge auch möglich, die entsprechenden 3-Oxosilane in einer "Eintopfreaktion" aus dem Enamin in hohen Ausbeuten darzustellen.

Die 3-Oxosilane entstehen in allen Fällen in hohen Ausbeuten, wie der nachstehenden Tabelle 3 zu entnehmen ist.

Tabelle 3

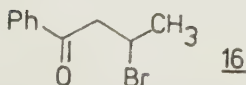
<u>10</u>	oder <u>11</u>				$ \begin{array}{c} R^2 \\ \\ R^1 - C - C - R^3 \\ \quad \\ O \quad R^4 - Si(CH_3)_3 \end{array} $	<u>12</u>
R^1	R^2	R^3	R^4	Ausbeute (%)	Edukt	
<u>12a</u>	C_6H_5	H	H	73 (80)	<u>10a</u> (<u>3a</u>)	
<u>12aa</u>	C_6H_5	H	CH_3	73 (72)	<u>10a</u> (<u>3a</u>)	
<u>12ab</u>	C_6H_5	H	C_2H_5	85 (77)	<u>10a</u> (<u>3a</u>)	
<u>12ac</u>	C_6H_5	H	$i-C_3H_7$	76 (62)	<u>10a</u> (<u>3a</u>)	
<u>12ad</u>	C_6H_5	H	$CH_2-CH=CH_2$	78 (61)	<u>10a</u> (<u>3a</u>)	
<u>12be</u>	H	CH_3	$n-C_5H_{11}$	89	<u>10b</u>	
<u>12bf</u>	H	CH_3	$n-C_6H_{13}$	75	<u>10b</u>	
<u>12bg</u>	H	CH_3	$n-C_8H_{17}$	77	<u>10b</u>	
<u>12c</u>	H	H	C_6H_5	71	<u>10c</u>	
<u>12cb</u>	H	H	C_6H_5	70	<u>10c</u>	
<u>12da</u>	H	H	CH_3	73	<u>10d</u>	
<u>12db</u>	H	H	C_2H_5	76	<u>10d</u>	
<u>12dc</u>	H	H	$i-C_3H_7$	80	<u>10d</u>	
<u>12df</u>	H	H	$n-C_6H_{13}$	75	<u>10d</u>	
<u>12dg</u>	H	H	$n-C_8H_{17}$	78	<u>10d</u>	
<u>12dh</u>	H	H	$-C_5H_9$	61	<u>10d</u>	

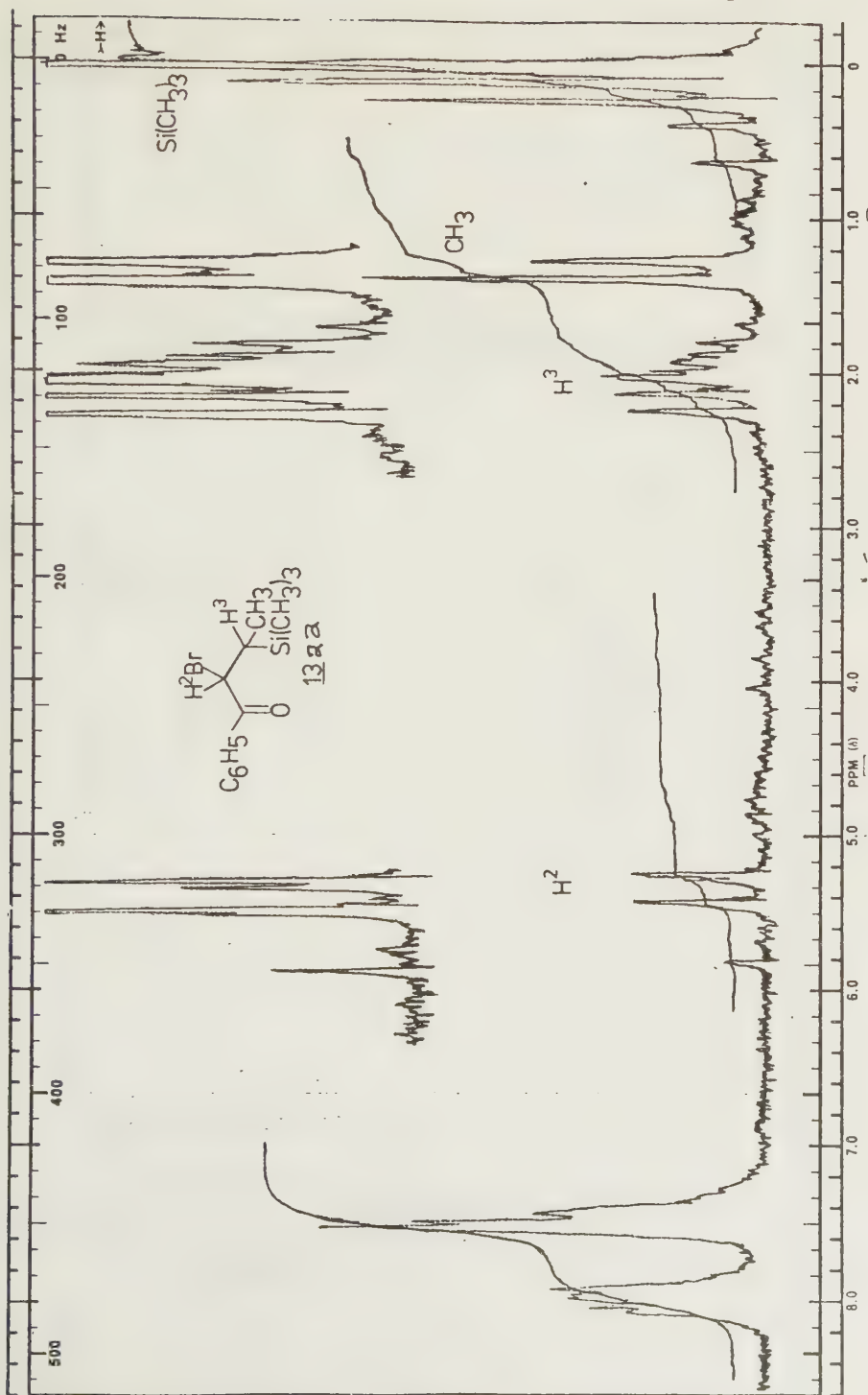
5. Bromierung der 3-Ketosilane 12

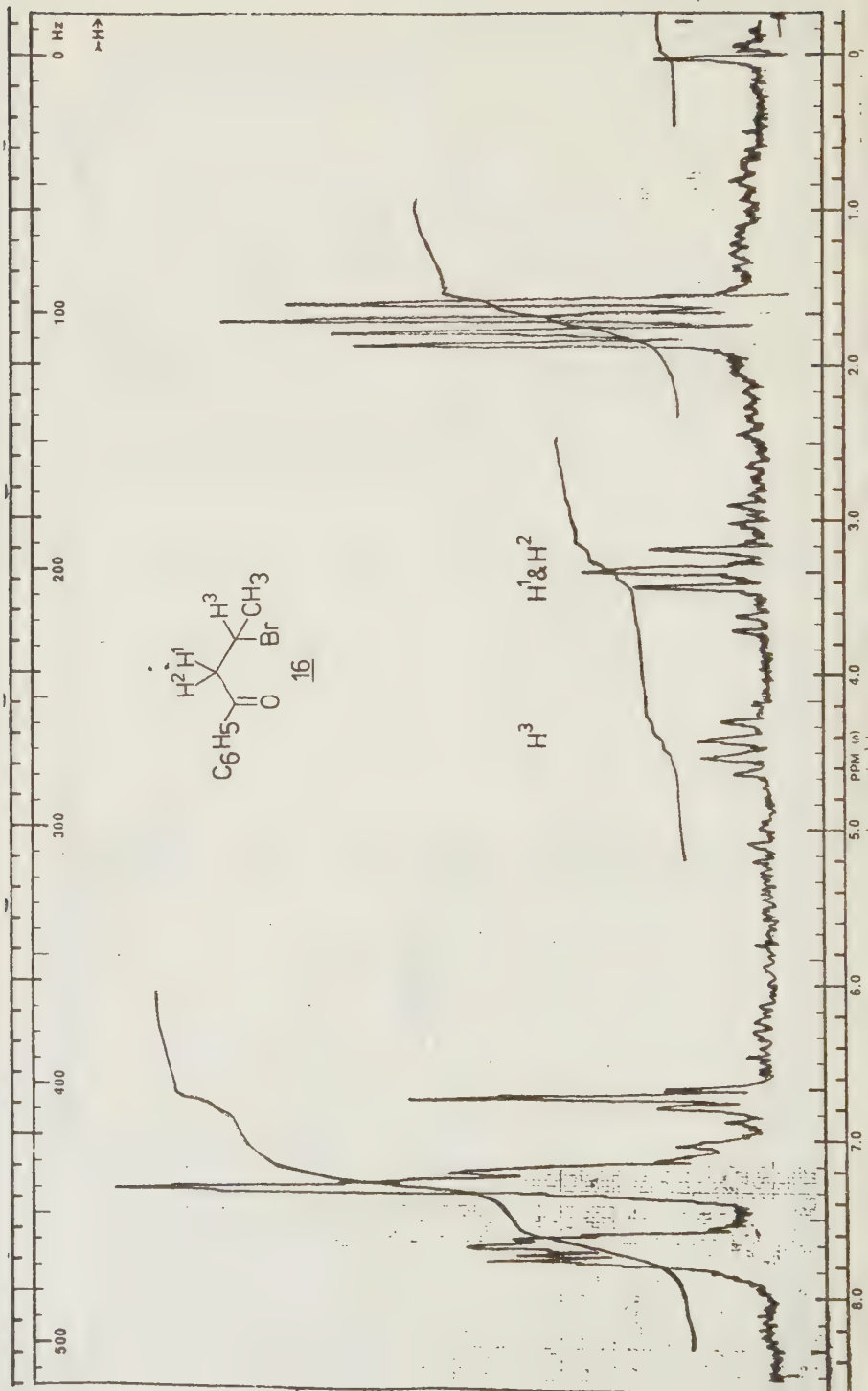
In der Einleitung wurde die von Fleming und Mitarbeitern verwendete Reaktionssequenz zur Darstellung α,β ungesättigten Carbonylverbindungen aus 3-Silylcarbonylverbindungen erwähnt, bei der α,β ungesättigten Carbonylverbindungen durch Bromierung und anschließende Debromosilylierung erhalten wurden. Um die in Schema 3 diskutierte Sequenz zu vervollständigen war es daher wichtig, das Verhalten der von uns gewonnenen 3-Ketosilane 12 gegenüber Bromierungsmitteln zu untersuchen. Als Modell dienten die Verbindungen 12aa und 12ab. Als Bromierungsmittel verwendeten wir elementares Brom und N-Bromsuccinimid.

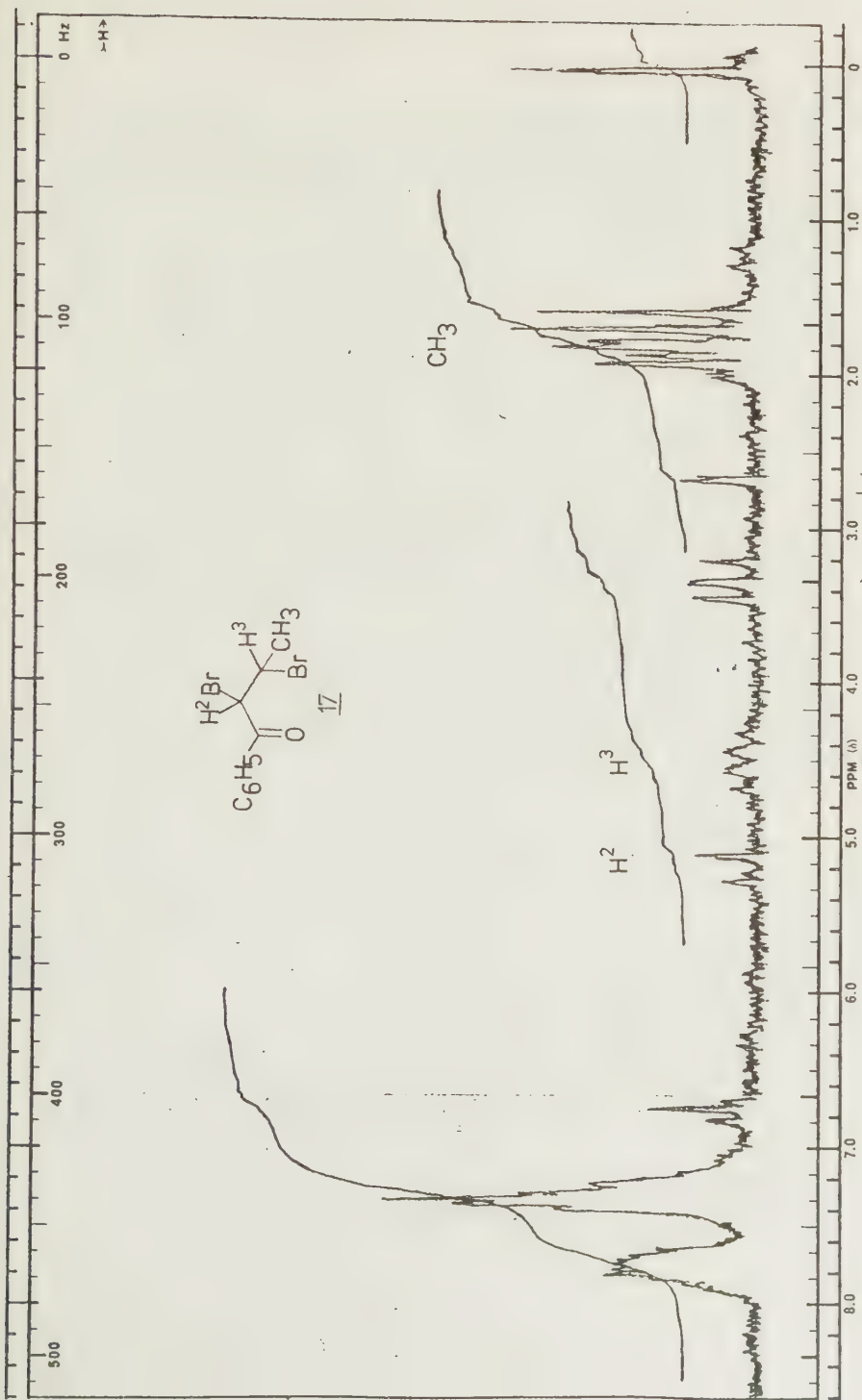
5.1 Bromierung von 1-Phenyl-3-trimethylsilyl-butan-1-on 12aa

Läßt man auf 12aa in trockenem Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) bei Raumtemperatur Brom einwirken, beobachtet man spontane Entfärbung. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhält man ein dunkles Öl, dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (5-1) auf ein Substanzgemischt hinweist, dessen Hauptkomponente offenbar 13aa darstellt (Singulett für $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, Dublett für CH_3 und Dubletts für H-C-Br). Die teilweise Verdopplung der Signale wird von den denkbaren Diastereomeren verursacht. Die Intensität der Signale im Bereich um 2ppm zeigt, daß noch mindestens eine andere Verbindung vorhanden sein muß. Destilliert man dieses Rohprodukt, erhält man in zwei Fraktionen hellgelbe Öle, in deren Spektren (5-2, 5-3) die Signale des Rohprodukts nicht mehr vorhanden sind. Die Signale im Silylbereich sind verschwunden, dafür treten die Signale des ungesättigten Ketons 9aa (Dublett bei 1.8ppm und Multiplett bei 6.6-6.9ppm) auf, wie der Vergleich mit einer authentischen Probe zeigt. Daneben findet man in der ersten Fraktion (Hauptfraktion) die Signale einer weiteren Verbindung, für die wir Struktur 16 annehmen. (Dublett bei 1.65ppm, ein ABX System mit Zentrum bei 3.30ppm und ein Dublett/Quartett bei 4.44ppm). Die in der Abbildung angegebene Zuordnung wurde durch ein Doppelresonanzexperiment bestätigt.



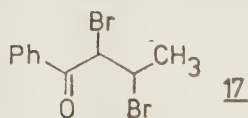






Bestrahlung bei 4.45ppm liefert ein Singulett im Methylbereich und ein sauberes AB-System bei 3.3ppm. Die Bildung von 16 läßt sich durch Addition von bei der Destillation gebildetem HBr an 90a erklären.

Im Spektrum der zweiten Fraktion (5-3) treten zusätzlich Dubletts bei 1.85ppm und bei 5.17ppm auf. Bei dieser Verbindung dürfte es sich um das Dibromid 17 handeln, dessen Signal für H³ erwartungsgemäß von dem Signal der Verbindung 16 überlagert wird. Entscheidend für die Struktur von 17

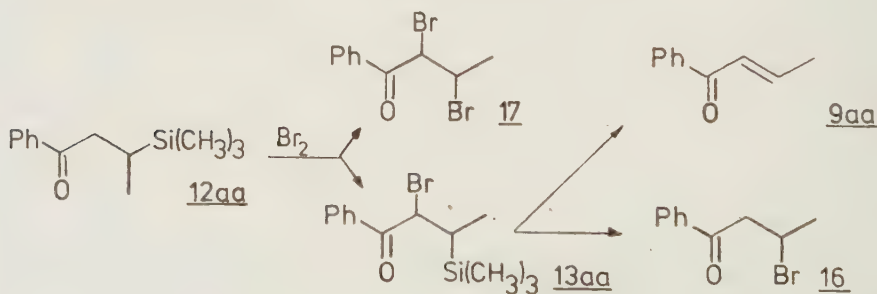


ist, daß bei Bestrahlung des Methylsignals in diesem Bereich ein Dublett auftritt. Wie die Bildung von 17 erfolgte ist unklar.

Um die Bildung der unerwünschten Nebenprodukte zu unterbinden, haben wir die Bromierung bei 0°C durchgeführt. Die Resultate sind ähnlich wie oben, außer daß in diesem Fall Dibromid 17 nicht nachweisbar ist. Es scheint also direkt bei der Bromierung von 12aa entstanden zu sein. Da 16 leicht in 9aa zu überführen ist, ist prinzipiell gezeigt, daß auf diesem Weg in 12aa eine Doppelbindung eingeführt werden kann.

Die Ergebnisse sind in Schema 6 noch einmal zusammengefaßt:

Schema 6



Bromierung bei noch tieferen Temperaturen (-14°C, -78°C), ebenso wie die Umsetzung mit N-Bromsuccinimid hatten keinen Erfolg.

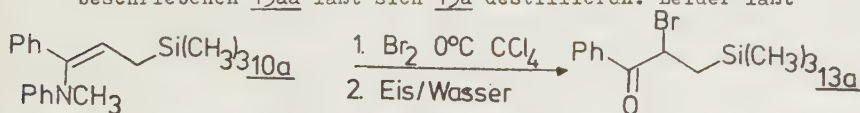
Wurde auf gleiche Weise bei 0°C die Verbindung 12ab bromiert, zeigte das ¹H-NMR-Spektrum ebenfalls die Bildung des Bromderivates 13ab an, allerdings noch stärker verunreinigt als im Fall 13aa. Daher wurden die Versuche zur direkten Bromierung der 3-Ketosilane aufgegeben.

5.2 Bromierung von 3-Silylenaminen

Da eine saubere Bromierung der 3-Silylketone 12aa und 12ab nicht durchgeführt werden konnte und um Weg B von Schema 3 nachzuprüfen wurde versucht, zuerst die 2-Bromenamine (14, Hal=Brom) durch Bromierung der Enamine zu erhalten und anschließend zu 13 zu hydrolysieren. Als Bromierungsmittel wurden wieder elementares Brom und N-Bromsuccinimid verwendet. Als Modellverbindungen dienten ebenfalls Derivate des Propiophenons.

5.2.1 Bromierung der 3-Silylenamine 10a, 11a und 11ab mit elementarem Brom

Läßt man auf 10a in CCl₄ bei 0°C Brom einwirken, beobachtet man momentane Entfärbung und nach wässriger Aufarbeitung erhält man die Verbindung 13a (90%). Im Gegensatz zum vorher beschriebenen 13aa läßt sich 13a destillieren. Leider läßt



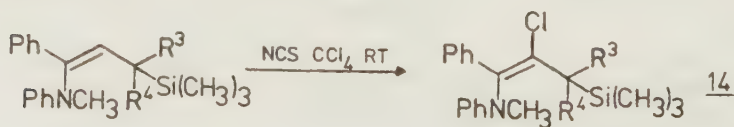
sich dieses erfolgreiche Experiment nicht auf 11aa und 11ab übertragen. Läßt man unter den gleichen Bedingungen Brom auf 11aa einwirken, erfolgt zwar momentane Entfärbung, aber das ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts spricht für ein Gemisch, in dem die erwartete Verbindung 13aa nicht enthalten ist. Ähnliche Erfahrungen wurden mit der Verbindung 11ab gemacht.

5.2.2 Bromierung der 3-Silylenamine 10a, 11aa und 11ab mit

N-Bromsuccinimid

Da die vorgenannten Versuche wenig erfolgreich waren, wurde als Bromierungsmittel N-Bromsuccinimid verwendet, welches Enamine wirksam bromiert⁴¹. Läßt man auf die Enamine 10a, 11aa und 11ab bei Raumtemperatur N-Bromsuccinimid in CCl_4 einwirken, so erhält man in allen Fällen die gesuchten Bromderivate des Typs 14. Die erforderlichen Reaktionszeiten sind deutlich von der Größe des Substituenten R^4 abhängig. Während die Reaktion mit $\text{R}^4 = \text{H}$ nach einer Stunde beendet ist, benötigt man für $\text{R}^4 = \text{CH}_3$ 2.5 Stunden und bei $\text{R}^4 = \text{C}_2\text{H}_5$ sogar 4 Stunden. Die Strukturen dieser Verbindungen konnten allerdings nur spektroskopisch gesichert werden (Fehlen des Vinylsignals im ^1H -NMR-Spektrum, Identifizierung der übrigen erwarteten Signale siehe experimenteller Teil), denn sie sind äußerst instabil und verfärben sich nach wenigen Minuten. Auch eine Destillation ist nicht möglich. Ebenfalls gelang es nicht, diese Verbindungen in stabilere Ketone des Typs 13 zu überführen.

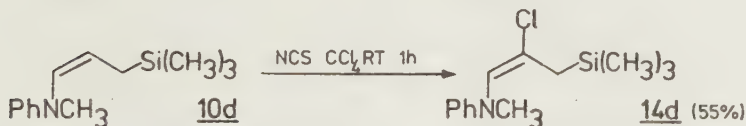
Da 2-Chlorenamine bekanntlich⁴¹ erheblich stabiler als die entsprechenden Bromderivate sind wurde versucht, die chlorierten Derivate 13 durch Einwirkung von N-Chlorsuccinimid zu erhalten. Tatsächlich gelang es mit diesem Reagenz, die unten angegebenen Verbindungen 14 in hohen Ausbeuten bei Raumtemperatur zu erhalten.



	R	R^4	Ausbeute (%)	Reaktionszeit (h)
<u>14a</u>		H	91	1
<u>14aa</u>		CH_3	91	12
<u>14ab</u>		C_2H_5	83	14/AIBN
<u>14ac</u>		$i\text{-C}_3\text{H}_7$	81	24/AIBN

Wieder zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Größe des Substituenten R^4 , wobei N-Chlorsuccinimid deutlich unreaktiver als N-Bromsuccinimid war. So benötigte man im Fall $R^4 = CH_3$ 12 Stunden. Die entsprechenden Verbindungen mit $R^4 = -C_2H_5$ und $R^5 = i-C_3H_7$ reagierten bei Raumtemperatur überhaupt nicht mehr. Erst nach Zusatz von α, α' -Azoisobutyronitril (AIBN) lief die Reaktion ab. Die Chlorenamine 14 sind farblose Flüssigkeiten die ohne Problem destillierbar sind.

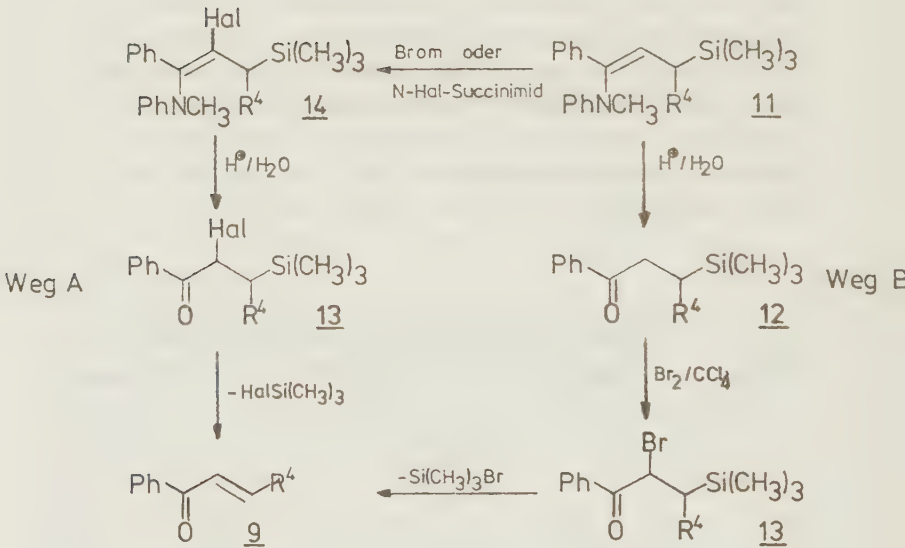
Nach den oben geschilderten erfolgreichen Chlorierungsversuchen an den relativ stabilen Ketonenaminen wurden die Versuche auch noch auf die viel instabileren Aldehydenamine 10d ausgedehnt. Schon nach einer Stunde bei Raumtemperatur, allerdings in Gegenwart von Azoisobutyronitril, läßt sich 14d in guter Ausbeute als destillierbares farbloses Öl erhalten. Die 1H -NMR-Spektren zeigen an, daß neben 14d als (E)-(Z) Gemisch noch zu etwa (14%) ein Nebenprodukt bisher unbekannter Struktur entstanden ist.



6. Darstellung α,β -ungesättigter Ketone aus 3-Trimethylsilylenaminen

Die zwei Wege zur Darstellung α,β -ungesättigter Ketone aus 3a (entsprechend Weg B in Schema 3) sind in Schema 7 angegeben:

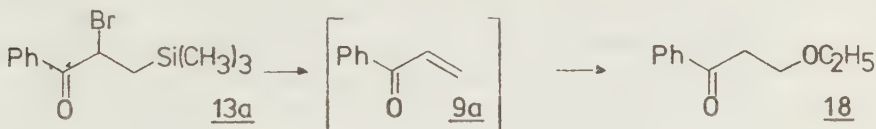
Schema 7



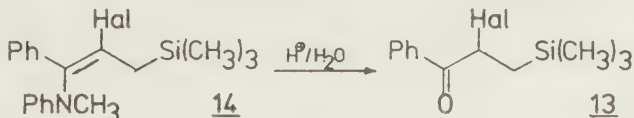
In den Kapiteln 2-5 wurden die verschiedenen Probleme bei der Darstellung von 2-Halogen-3-silylpropiofenonenamin beschrieben. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Versuche, aus den 3-silylierten Enaminen 10a, 11aa, 11ab und 11ac die ungesättigten Ketone darzustellen, beschrieben.

6.1 Versuche zur Darstellung von α,β -ungesättigten Ketonen aus den Bromketosilanen 13

Der letzte Schritt bei der Darstellung von α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen aus 13 bestand in der Debromsilylierung (Schema 6). Für 13a, welches, wie im Kapitel 5 angegeben, in reiner Form isolierbar ist, ist dies durch die Einwirkung von Natriumhydrogencarbonat/Ethanol auch problemlos möglich. Allerdings isoliert man unter diesen Bedingungen nicht das Phenylvinylketon, sondern sein Ethanoladditionsprodukt 18:



wie im Kapitel 5 ausführlich beschrieben, ist die Darstellung der homologen Verbindungen 13 nur schlecht möglich. Wir haben daher andere Methoden, um zu Verbindungen des Typs 13 zu gelangen, nämlich die Hydrolyse der entsprechenden Halogenenamine 14, untersucht. Überraschenderweise gelang in keinem Fall eine Hydrolyse dieser Verbindungen.

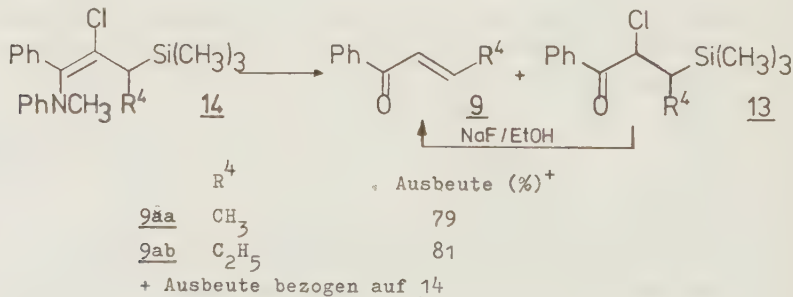


Wendet man die für die Gewinnung von 12 so erfolgreichen Hydrolysebedingungen (4n HCl/Ether) auf 14aa (Hal=Br) an, so beobachtet man keine Reaktion. Auch nach 20 h Reaktionszeit und mit 2n Bromwasserstoff war die Hydrolyse nicht vollständig. Neben den Signalen von 13aa findet man weiter Signale von 14aa. Führt man die Reaktion mit 63%iger Bromwasserstofflösung durch, zeigt das ^1H -NMR-Spektrum des

Rohprodukts deutliche Entsilylierung an. Ähnliche Ergebnisse wie mit 14aa wurden auch mit 14ab erzielt. Nachdem alle Versuche auf diese Weise Dromsilylketone zu erhalten gescheitert waren, haben wir versucht die besser zugänglichen und stabileren Chlorderivate 14 (Hal=Cl) zu hydrolysieren. Aber auch in diesen Fällen konnte keine saubere Hydrolyse durchgeführt werden. Unter den Standardbedingungen (4n HCl/Ether) erfolgte keine Hydrolyse. Gleiches gilt für 24stündiges Kochen mit Eisessig in Methylenchlorid. In diesem Fall waren im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts die Signale des Edukts nahezu verschwunden. Es hatte sich aber nicht das gesuchte Keton 13aa gebildet. Die Struktur des entstandenen Produkts wurde nicht weiter untersucht.

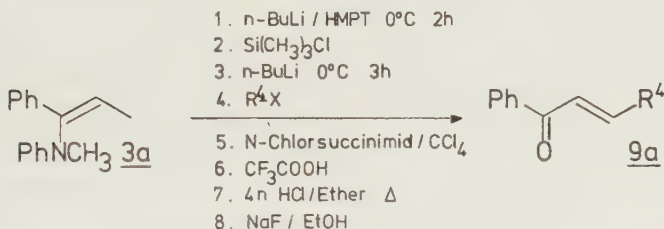
6.2 Darstellung von α,β -ungesättigten Ketonen aus den Chlorenaminen 14 (Hal=Cl)

Erst das Auflösen der Chlorenamine des Typs 14 (Hal=Cl, die Versuche wurden durchgeführt mit 14aa und 14ab) in reiner Trifluoressigsäure und anschließende Behandlung mit 4n HCl/Ether im Zweiphasensystem (72h Rückfluß) führte zur Hydrolyse der Enaminfunktion. Allerdings erfolgte unter diesen drastischen Bedingungen auch Dechlorsilylierung zu den ungesättigten Ketonen 9.



Wir haben daher auf die Aufarbeitung dieses Substanzgemisches verzichtet und durch Behandlung mit Natriumfluorid in Ethanol die Bildung von 9aa vervollständigt.

Nachdem so die angestrebte Reaktionssequenz im Prinzip durchgeführt worden war, haben wir alle Schritte in einem quasi "Eintopfverfahren", d.h. ohne Isolierung von Zwischenstufen, durchgeführt.



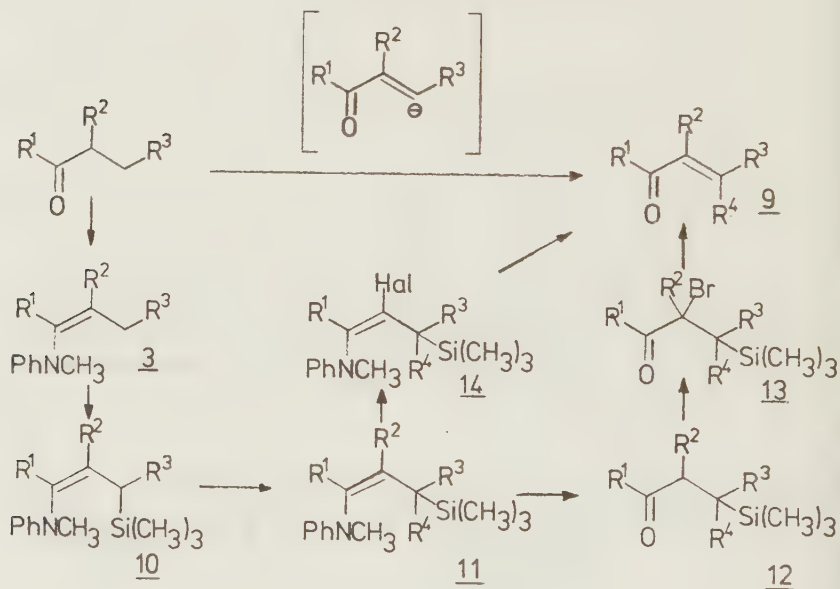
Wie die oben angegebenen Ausbeuten zeigen, muß praktisch jeder Schritt quantitativ verlaufen sein. Damit ist das eingangs aufgestellte Schema zumindest für zwei Verbindungen realisiert worden. Allerdings ist die Methode immer noch nicht generell anwendbar, denn analoge Versuche mit der Isopropylverbindung 11ac ergaben nicht das erwartete ungesättigte Keton 9ac, sondern statt dessen ein Substanzgemisch aus 19 und 13ad, wie GC-Trennung und anschließende Charakterisierung zeigte.



7. Zusammenfassung

Ziel dieser Arbeit sollte die Entwicklung einer allgemein anwendbaren Methode zur Überführung einer Carbonylverbindung in eine β -alkylierte, α,β -ungesättigte Carbonylverbindung sein. Dabei sollte die Alkylgruppe als Elektrophil eingeführt werden. Für eine Synthese wäre ein β -Oxovinylanion sehr geeignet. Da dieses Anion direkt schwer zugänglich ist wurde versucht, die angestrebte Transformation über den folgenden Umweg zu realisieren:

Schema 8



Die Carbonylverbindung sollte in ein Enamin überführt werden. Das Enamin sollte nach Deprotonierung und anschließender Silylierung das entsprechende β -Silylenamin liefern, welches nach erneuter Deprotonierung und Umsetzung mit einem Alkylhalogenid das β -alkylierte β -Silylenamin ergeben sollte. Aus dieser Verbindung könnten auf zwei verschiedenen Wegen die β -alkylierten α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen

erhalten werden. Entweder erfolgt zuerst Halogenierung, anschließende Hydrolyse und Einführung einer Doppelbindung. Oder es wird zuerst hydrolysiert und dann bromiert. Durch Debromsilylierung würde das gewünschte Produkt erhalten. Wie nach Arbeiten unserer Arbeitsgruppe zu erwarten war, war die Realisierung des Konzeptes bis zu den 3-Trimethylsilylenaminen 10 problemlos. Deren Deprotonierung und Alkylierung zu den 3-Silylenaminen (11) und ihre anschließende Hydrolyse konnten von mir ebenfalls ohne Schwierigkeiten durchgeführt werden. Es gelang, die 3-Silylketone 12, ausgehend von 3, ohne Isolierung von Zwischenprodukten in einem "Eintopfverfahren" in hohen Ausbeuten darzustellen. Dies bedeutet eine neue ergiebige und attraktive, weil aufbauende, Synthesemöglichkeit für diese interessante Verbindungsklasse. Nach Flemming^{35,36} kann man aus 3-Silylketonen durch Bromierung und Debromsilylierung α,β ungesättigte Ketone darstellen. Durch Versuche mit zwei Modellsubstanzen wurde festgestellt, daß die Methode prinzipiell anwendbar ist. Da jedoch bei der Bromierung keine einheitlichen Produkte entstanden, konnte sie nicht befriedigen, aber ihre Hydrolyse war mit Problemen verbunden. Dennoch konnten Bedingungen gefunden werden, unter denen die Verbindung 14 direkt in die ungesättigten Ketone 9 überführt werden konnten. Die allgemeine Anwendbarkeit dieses Verfahrens konnte leider nicht geprüft werden.

8. Experimenteller Teil

8.1 Technische Angaben

Die Aufnahme von Spektren erfolgte mit folgenden Geräten:

IR: Beckmann Spektrophotometer IR-4250 und Perkin-Elmer
Gitterspektrophotometer H225

¹H-NMR: Varian XL 100, Varian T 60 und Jeol MNH-100

¹³C-NMR: Varian XL 100 und Varian CFT-20

Elementaranalysen wurden mit einem Carlo-Erba-Elementar-
analysator 1104 sowie einem Heraeus-Micro-U Elementar-
analysator durchgeführt.

Gaschromatographische Trennungen wurden mit einem Perkin-
Elmer Gaschromatographen durchgeführt, Säulenmaterial war
Silicongummi OV 1C1.

Von den IR-Spektren werden die Lagen der intensivsten
Banden in cm^{-1} angegeben, die chemischen Verschiebungen
der Sign

Die Angabe von chemischen Verschiebungen erfolgt in
-Werten (ppm) gegen Tetramethylsilan als inneren Standard.
Multiplizitäten sind wie folgt gekennzeichnet:
s: Singulett, d: Dublett, t: Triplett, m: Multiplett.

Alle Temperaturangaben sind unkorrigiert. Destillationen
wurden zum Teil in einem Kugelrohrföfen der Firma Büchi
durchgeführt, dabei wurden als Siedepunkte die Ofentem-
peraturen angegeben, die tatsächlichen Siedepunkte liegen
nach Angaben des Herstellers um ca. 20° C niedriger.

8.2 Reagenzien

Alle Arbeiten, die unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt werden mußten, wurden unter Argon (Messer-Griesheim) ausgeführt. Vor Verwendung wurde es über Calciumchlorid und Phosphorpentoxid getrocknet. Zum Trocknen von Reaktionsprodukten diente wasserfreies Natriumsulfat.

Kaliumtertiärbutanolat wurde 12h bei 90° C und 0,01 torr von t-Butanol befreit.

Die eingesetzten Kohlenwasserstoffe wurden mit konz. Schwefelsäure gewaschen, über Kaliumhydroxid getrocknet und destilliert. Die Aufbewahrung erfolgte über Molekularsieb 4Å oder Natrium. Ether, THF und TBME wurden über Kaliumhydroxid destilliert, mit Natrium/Benzophenon bis zur Blaufärbung gerührt und destilliert. Die Aufbewahrung erfolgte über Natriumdraht.

HMPT und TMEDA wurden über Calciumhydrid getrocknet und destilliert, danach über Molekularsieb 3Å aufbewahrt.

Molekularsiebe wurden vor Verwendung einige Stunden bei 200° C und 0,05 torr aktiviert.

n-Butyllithium in Hexan und Tertiärbutyllithium in Pentan wurden von der Metallgesellschaft Frankfurt bezogen. Ihr Gehalt wurde durch Doppeltitration nach Gilman⁵⁸ bestimmt.

8.3 Ausgangssubstanzen

8.3.1 Darstellung der Enamine

1-N-Methylanilino-1-phenylprop-1-en 3a:

Dargestellt nach der Methode von Weingarten⁵⁹, wie von Reucker³² beschrieben.

1-N-Methylanilino-2-methylprop-1-en 3b:

Nach Mannich⁶⁰ und Ahlbrecht⁶¹, wie von Eichler³¹ beschrieben, dargestellt.

1-N-Methylanilino-3-phenylprop-1-en 3c:

Dargestellt nach der Methode von Comi et al.⁶³, wie von Rauchschalbe²⁷ beschrieben.

1-N-Methylanilinoprop-2-en 3d:

Dargestellt nach der Methode von Tweedie und Allabashi⁶².

8.3.2 Darstellung der 3-Silylenamine 1C

Z-1-N-Methylanilino-1-phenyl-3-trimethylsilylprop-1-en 10a:

Dargestellt nach der Methode von Rauchschalbe²⁷.

¹³C-NMR (CDCl₃)

-1,3(q, Si(CH₃)₃) 19,6(t, -CH₂) 37,9(q, N-CH₃) 112,1(d, C_O N-Ph)
116,4(d, C_p N-Ph) 124,3(d, =C-H) 125,8(d, C_O C-Ph)
127,0(d, C_p C-Ph) 128,4 u. 128,7(d, C_m) 138,8(s, C_i C-Ph)
141,4(s, N-C=) 147,9(s, C_i N-Ph)

Z-1-N-Methylanilino-2-methyl-3-trimethylsilylprop-1-en 10b:

Wie von Eichler³¹ beschrieben dargestellt.

¹³C-NMR (C₆D₆)

-0,6(q, Si(CH₃)₃) 21,7(q, CH₃) 22,5(t, CH₂Si) 38,6(q, N-CH₃)
113,4(d, C_O) 117,7(d, C_p) 126,7(d, C=C-CH₃) 128,0(d, H-C=C)
129,1(d, C_m) 149,2(d, C_i)

Z-1-N-Methylanilino-3-phenyl-3-trimethylsilylprop-1-en 10c:
Dargestellt nach der Vorschrift von Rauchsvalbe²⁷.

¹³C-NMR (C₆D₆)

-2,8(q, Si(CH₃)₃) 35,1(q, N-CH₃) 39,7(d, CHSi) 103,5(d, H-C=C)
116,5(d, C_O N-Ph) 119,9(d, C_P N-Ph?) 124,6(d, C_P C-Ph)
128,3 u. 129,2(d, C_m) 132,8(d, H-C=C) 144,4(s, C_i C-Ph)
147,9(s, C_i N-Ph)
Signale bei -1,5(q) 30,3 128,8(d) 125,8 126,2 126,6
126,8 127,9 137,8 143,0 und 151,1 deuten möglicherweise
auf eine kleine Menge E-Isomeres hin.

Z-1-N-Methylanilino-3-trimethylsilylprop-1-en 10d:

In einem ausgeheizten und mit trockenem Argon gefüllten 100 ml
Zweihalskolben wurden 11 mmol Kaliumtertiärbutanolat in 30 ml
TBE suspendiert und 10 mmol 15 zugegeben. Nach Abkühlen auf
-78° C wurden, im Argonstrom, innerhalb von 30 min 11 mmol
Tertiärbutyllithium zugetropft. Dabei färbte sich die Reaktions-
mischung orange. Es wurde 2h bei -78° C gerührt. Anschließend
wurde mit 11 mmol Trimethylchlorsilan umgesetzt und weitere
15 min bei -78° C gerührt. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur
wurden 15 ml Eiswasser zugegeben. Die Etherphase wurde zwei-
mal mit 15 ml Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet
und anschließend das Lösungsmittel abgezogen. Das Rohprodukt
wurde im Kugelrohrföfen destilliert.

Hellgelbe Flüssigkeit

Kp (Ofentemperatur) 70° C 0,05 torr
Ausbeute 1,86 g (80%)

C₁₃H₂₁NSi
M: 219,4

¹³C-NMR (C₆D₆)

-1,96(q, Si(CH₃)₃) 19,6(t, CH₂) 35,2(q, N-CH₃) 112,9(d, C=C-Si)
116,4(d, C_O) 119,7(d, C_P) 129,3(d, C_m) 132,5(d, N-C=C)
148,3(s, C_i)

1-N-Methylanilino-1-phenyl-bis-3,3-phenylselenoprop-1-en:

1,12 g (5 mmol) 3a wurden in einem Metallierungskolben in 30 ml THF gelöst und auf 0° C abgekühlt. 5,5 mmol n-Butyllithium wurden im Argonstrom zugetropft und 1 ml trockenes HMPT zugegeben. Nach zweistündigem Rühren bei 0° C wurde das Anion auf -78° C abgekühlt und nach einer halben Stunde 5,5 mmol Diphenyldiselenid, gelöst in 5 ml THF, zugegeben. Nach 2,5 h Rühren bei -78° C wurde das Gemisch auf Raumtemperatur aufgewärmt. 20 ml Wasser und Ether wurden zugegeben und das Gemisch gut geschüttelt. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen.

¹H-NMR des Rohprodukts (CCl₄):

1,58 (Lage des stärksten Signals, die Signale sind überdeckt vom THF-Signal, CH₂-SePh) 2,99(s, N-CH₃) 6,73(d, J=8 Hz, =C-H) 6,9 - 7,8(m, arom. H)

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 3-Silylenamine 11aa-11ad:

2.96g (10mmol) 10a wurden in einen 100ml Zwickhalskolben, versehen mit einem Dreiwegehahn und Argoneinlaß, gegeben. Der Kolben wurde zunächst evakuiert, mit Argon gefüllt und 10a in 20ml THF gelöst. 2ml HMPT wurden zugegeben und das Gemisch auf 0°C gekühlt. 11mmol n-Butyllithium wurden tropfenweise zugegeben und das Gemisch 3h bei 0°C gerührt. Mit einer medizinischen Spritze wurden im Argonstrom 11mmol des entsprechenden Alkylhalogenids zum Anion gegeben. Nach 1h (bei 11ac 2.5h) Rühren bei 0°C wurde das Gemisch auf Raumtemperatur aufgewärmt und mit 50ml Wasser verdünnt. Es wurden 20ml Ether zugefügt und die organische Phase abgetrennt, zweimal mit 20ml gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand im Kugelrohrföfen destilliert.

Z-1-N-ethylanilino-1-phenyl-3-trimethylsilylbut-1-en 11aa:

Ansatz: 1mmol

Elektrophil: Methyljodid

Orange Flüssigkeit

Kp (Ofentemperatur) 115°C 0.01 torr

Ausbeute: 2.5g (81%)

$C_{20}H_{27}NSi$

ber. C 77.61% H 8.79% N 4.53%

h: 309.53

gef. 77.98 8.78 4.51

IR (flüssig)

2950 1600 1500 1475 1375 1320 1245 850 835 770 745 695

1H -NMR ($CDCl_3$)

0.0(s, 9H, $Si(CH_3)_3$) 0.94(d, J=7Hz, 3H, C- $\underline{CH}_3$) 1.78(d/q, J=12/7Hz, 1H, $\underline{CH}$) 2.90(s, 3H, N- $\underline{CH}_3$) 5.63(d, J=12Hz, 1H, = $\underline{CH}$) 6.3-6.7(m, 3H) und 6.8-7.3(m, 7H, aromat. H)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$)*

-3.0(q, $Si(\underline{CH}_3)_3$) 13.9(q, - $\underline{CH}_3$) 23.2(d, - $\underline{CH}$) 38.3(q, N- $\underline{CH}_3$) 112.3(i, C_o , N-Ph) 116.6(d, C_p , N-Ph) 126, u. 127.1(d, = $\underline{CH}$ u. C_o , C-Ph) 128.5 u. 129. (d, C_m) 131.5(d, C_o , C-Ph) 139.0(s, C_i , C-Ph) 140.4(s, N- $\underline{C}=\underline{C}$) 148.3(s, C_i , N-Ph)

+ im Spektrum sind die Signale des E-Isomeren (ca. 10%) zu sehen.

Z-1-N-methylanilino-1-phenyl-3-trimethylsilylpent-1-en 11ab:

Ansatz: 1Cmmol

Elektrophil: Ethyljodid

Hellgelbe Flüssigkeit

Kp (Ofentemp.) 125°C 0.01 torr

Ausbeute: 2.78g (86%)

C₂₁H₂₉NSi

ber. C 77.96% H 9.04% N 4.32%

M: 323.55

gef. 77.97 9.05 4.27

IR (flüssig)

2860 1600 1500 1365 1250 855 840 770 750 695

¹H-NMR (CDCl₃)

0.0(s, 9H, Si(CH₃)₃) 0.85(t, J=7Hz, 3H, -CH₃) 1.27-1.91(m, 3H, -CH₂- u. CH) 3.05(s, 3H, N-CH₃) 5.85(d, J=12Hz, 1H, =CH) 6.6-6.8(m, 3H) u. 6.9-7.4(m, 7H, aromat. H)

¹³C-NMR (CDCl₃)⁺

-2.1(q, Si(CH₃)₃) 15.0(q, -CH₃) 23.5(t, CH₂) 31.1(d, CH) 38.8(q, N-CH₃) 112.9(d, C_O N-Ph) 116.7(d, C_p N-Ph) 125.9(d, C_O C-Ph) 127.0(d, =C-H) 128.4 u. 128.8(d, C_m) 130.3(d, C_p C-Ph) 139.1(s, C_i C-Ph) 141.6(s, Ph-C=) 148.3(s, C_i N-Ph)

+ im Spektrum sind die Signale des E-Isomeren (ca. 10%) zu sehen.

Z-1-N-Methylanilino-1-phenyl-4-methyl-3-trimethylsilyl-
pent-1-en 11ac:

Ansatz: 10mmol

Hellrote Flüssigkeit

Elektrophil: Isopropyljodid

Kp (Ofentemp.) 135°C 0.01 torr

Ausbeute: 2.2g (65%)

C₂₂H₃₂NSi

M: 338.59

ber. C 78.27% H 9.26% N 4.15%

gef. 78.21 9.27 4.12

IR (flüssig)

2960 2900 2880 1600 1500 1480 1450 1365 1335 1300
1260 1250 845 770 750 695

¹H-NMR (CDCl₃)

0.06(s, 9H, Si(CH₃)₃) 0.92 u. 0.95(d, J=7Hz, insg. 6H, diastereotope Isopropyl-H) 1.8-2.2(m, 2H, CH) 3.12(s, 3H, N-CH₃) 6.02(d, J=12Hz, =C-H) 6.63-7.33(m, 10H, arom. H)

¹³C-NMR (CDCl₃)⁺

-0.7(q, Si(CH₃)₃) 21.8 u. 24.2(q, diastereotope CH₃)
29.7(d, CH) 36.3(d, CH-Si) 39.2(q, N-CH₃) 113.3(d, C_O N-Ph)
116.7(C_P N-Ph) 126.0(d, C_P C-Ph) 127.8(d, =CH)
128.2(d, C_P C-Ph) 128.4 u. 128.7(d, C_m) 129.3(d, C_O C-Ph)
141.8(s, Ph-C=) 148.5(s, C_i N-Ph)

+ im Spektrum sind die Signale des E-Isomeren (ca. 10%) zu sehen.

Z-1-N-Methylanilino-1-phenyl-3-trimethylsilylhexa-1,5-dien 11ad:

Ansatz: 10mmol

Elektrophil: Allylbromid

Hellgelbe Flüssigkeit

Kp (Ofentemp.) 135°C 0.01 torr

Ausbeute: 2.45g (73%)

C₂₂H₂₉NSi

ber. C 78.74% H 8.71% N 4.17%

M: 335.56

gef. 78.64 8.68 4.29

IR (flüssig)

2960 2900 1600 1500 1480 1445 1365 1320 1260 995
910 845(breit) 770 750 695

¹H-NMR (CDCl₃)

0.0(s, 9H, Si(CH₃)₃) 1.8-2.4(m, 3H, CH u. CH₂) 3.06(s, 3H, N-CH₃) 4.8-5.1(m, 2H, =CH₂) 5.5-5.9(m, 2H, =CH)
6.6-7.4(m, 10H, aromat. H)

¹³C-NMR (CDCl₃)⁺

-2.1(q, Si(CH₃)₃) 29.4(d, CH) 34.9(t, CH₂) 38.7(q, N-CH₃)
113.0(d, C_o N-Ph) 114.8(t, =CH₂) 116.8(d, C_p N-Ph)
126.0(d, C_o C-Ph) 127.1(d, =CH-C) 128.4 u. 128.8(d, C_m)
129.2(d, C_p C-Ph) 138.8(d, CH=CH₂) 139.0(s, C_i C-Ph)
141.5(s, Ph-C=) 148.1(s, C_i N-Ph)

+ im Spektrum sind die Signale des E-Isomeren (ca. 10%) zu sehen.

Optimierungsversuche zur Deprotonierung und Alkylierung von 10c

A. Metallierung mit Tertiärbutyllithium/Kaliumtertiärbutanolat

2.96g (10mmol) 10c und 1.23g (11mmol) Kaliumtertiärbutanolat wurden in einen 100ml Zweihalskolben, versehen mit einem Dreiwegehahn und Argoneinlaß, gegeben. Der Kolben wurde evakuiert, mit Argon gefüllt und der Inhalt in 30ml Petrolether (Kp 30-50°C) suspendiert. Nach Abkühlen auf 0°C wurden 11mmol Tertiärbutyllithium zugetropft und das Gemisch 2h gerührt. Anschließend wurden 1.56g (11mmol) Methyljodid zugegeben und 0.5h weitergerührt. Nach Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde mit 20ml Wasser ausgeschüttelt, die organische Phase abgetrennt und mit Natriumsulfat getrocknet, anschließend wurde das Lösungsmittel abgezogen.

Das ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigte partielle Entsilylierung, aber kein einheitliches 10ca an.

B. Metallierung mit n-Butyllithium bei -78°C

In einer wie unter A. beschriebenen Apparatur wurden 2.96g (10mmol) 10c in 20ml THF gelöst und auf -78°C gekühlt. 11mmol n-Butyllithium wurden zugetropft und 2ml HMPT zugegeben. Nach 6h Rühren bei -78°C wurden 1.56g (11mmol) Methyljodid zugegeben. Nach 1h bei -78°C wurde auf Raumtemperatur aufgewärmt. Es wurden je 20ml Wasser und Ether zugegeben und geschüttelt. Die organische Phase wurde abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Das ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigte kein 11ca an.

C. Metallierung mit n-Butyllithium bei 0°C, 4h

In einer wie unter A. beschriebenen Apparatur wurden 2.96g (10mmol) 10c in 20ml THF gelöst und auf 0°C gekühlt. Nach Zugabe von 11mmol n-Butyllithium und 2ml HMPT wurde das Gemisch 4h bei 0°C gerührt und anschließend mit 1.56g (11mmol) Methyljodid versetzt. Nach 1h Rühren bei 0°C wurde das Gemisch auf Raumtemperatur aufgewärmt, mit 20ml Wasser und 20ml Ether ausgeschüttelt, die organische Phase wurde abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Das ¹H-NMR-Spektrum des Rohproduktes zeigte, daß es sich um ein Gemisch aus 10c und 11ca handelte

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 3-Silylenamine
11ca, 11cb und 11cg

Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß wurden zu einer Lösung von 2.96g (10mmol) 10c in 25ml THF bei 0°C 10.5mmol n-Butyllithium tropfenweise zugegeben, dann 2ml HMFT. Die Lösung färbte sich schnell tiefrot und wurde noch 6.5h bei 0°C gerührt, anschließend wurde das entsprechende Alkylhalogenid zugegeben und noch 1h bei 0°C weitergerührt. Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur aufgewärmt, mit 20ml Wasser geschüttelt und die organische Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde zweimal mit 20ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wurde im Kugelrohrföfen destilliert.

1-N-Methylanilino-3-phenyl-3-trimethylsilylbut-1-en 11ca:

Ansatz: 5mmol

Elektrophil: Methyljodid

Hellgelbe Flüssigkeit

Kp (Ofentemp.) 120°C 0.01 torr

Ausbeute: 1.5g (enthält etwas 10c)

$C_{20}H_{27}NSi$

ber. C 77.61% H 8.79% N 4.53%

M: 309.53

gef. 77.53 8.76 4.45

IR (flüssig)

2970 1640 1600 1500 1335 1250 860 840 755 700

1H -NMR (C_6D_6)

0.0(s, Si($\underline{CH_3}$)₃) 1.38(s, $\underline{CH_3}$) 2.74(s, N- $\underline{CH_3}$)

5.07(d, J=13.4Hz, C= $\underline{CH}$ -) 6.2-7.4(m, N-CH= u. aromat. H)

^{13}C -NMR (C_6D_6)

-3.1(q, Si($\underline{CH_3}$)₃) 21.1(q, $\underline{CH_3}$) 33.9(s, C-Si) 35.2(q, N- $\underline{CH_3}$)

110.4(d, C= $\underline{CH}$) 116.9(d, C_O N-Ph) 120.2(d, C_p N-Ph)

124.7(d, C_p C-Ph) 126.7(d, C_O C-Ph) 128.1 u. 129.4(d, C_m)

131.9(d, N- $\underline{CH}$ =C) 144.6(s, C_i C-Ph) 148.0(s, C_i N-Ph)

1-N-Methylanilino-3-phenyl-3-trimethylsilylpent-1-en 11cb:

Gemisch der E,Z-Isomeren, E:Z=81:19, bestimmt aus den

Intensitäten der ^{13}C -NMR-Signale bei 25.1 und 26.3

Ansatz: 5mmol

Elektrophil: Ethyljodid

Hellgelbe Flüssigkeit

Kp (Ofentemp.) 125°C 0.01 torr

Ausbeute 1.25g (77%)

$\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{NSi}$

ber. C 77.96% H 9.03% N 4.33%

M: 323.55

gef. 77.87 8.95 4.27

IR (flüssig)

2960 2930 1720 1250 860 855 835 750 700

^1H -NMR (C_6D_6)

E-Isomer

Z-Isomer

-0.03(s, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$)

-0.01(s, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$)

0.81(t, $J=7\text{Hz}$, $\underline{\text{CH}}_3$)

1.42-2.41(m, 2H, $-\underline{\text{CH}}_2-$)

2.86(s, 3H, $\text{N}-\underline{\text{CH}}_3$)

6.58(d, $J=14.5\text{Hz}$, $\text{N}-\underline{\text{CH}}=$)

6.6-7.6(m, aromat. H)

^{13}C -NMR (C_6D_6)

-2.8(q, $\text{Si}(\underline{\text{CH}}_3)_3$) 8.3(q, $\underline{\text{CH}}_3$) 25.1(t, $\underline{\text{CH}}_2$) 35.3(q, $\text{N}-\underline{\text{CH}}_3$)

39.3(s, $\underline{\text{C}}-\text{Si}$) 106.8(d, $\text{C}=\underline{\text{CH}}-\text{C}-\text{Si}$) 116.9(d, C_o N-Ph)

120.2(d, C_p N-Ph) 124.6(d, C_p C-Ph) 128.0(d) 128.1(d, C_m)

129.4 133.0($\text{N}-\underline{\text{CH}}=$) 144.6(s, C_i C-Ph) 148.5(s, C_i N-Ph)

Signale bei 26.3 30.2 39.9 u. 112.9 weisen auf eine

kleine Menge Z-Isomer hin.

1-N-Methylanilino-3-phenyl-3-trimethylsilylundec-1-en 11cg:

Gemisch der E,Z-Isomeren, E:Z=90:10, bestimmt aus den Peakhöhen der N-CH₃-Signale im ¹H-NMR-Spektrum

Ansatz: 5mmol

Elektrophil: n-Octylbromid

Hellgrüne Flüssigkeit

Kp (Ofentemp.) 150°C 0.01 torr

Ausbeute: 1.7g (83%)

C₂₇H₂₄NSi

ber. C 79.54% H 10.14% N 3.44%

M: 407.71

80.11

10.09

3.43

IR (flüssig)

2960 2930 2870 2850 1645 1600 1500 1335 1245 835

750 695

¹H-NMR (C₆D₆)

E-Isomer

Z-Isomer

0.02(s, Si(CH₃)₃)

0.04(s, Si(CH₃)₃)

0.82(größter Peak im m, 3H)

u. 1.17(größter Peak im m, 14H) Octyl-H's

2.84(s, 3H, N-CH₃)

2.65(s, N-CH₃)

4.97(d, J=14.5Hz, 1H, N-CH=CH)

6.51(d, J=14.5Hz, 1H, N-CH=)

5.58(d, N-CH=)

6.58-7.48(m, aromat. H)

¹³C-NMR (C₆D₆)

-2.8(q, Si(CH₃)₃) 14.2(q, CH₃) 22.9 23.7 29.6 29.8 30.8

32.1 33.0 Kohlenstoffatome der Octylkette

35.2(q, N-CH₃) 39.1(s, C-Si) 107.2(d, N-CH=CH) 116.7(d, C_O 1.-Ph)

120.1(d, C_p N-Ph) 124.5(d, C_p C-Ph) 127.7 128.0 129.3

132.8(d, N-CH=) 145.0(s, C_i C-Ph) 148.4(s, C_i N-Ph)

Versuche zur Deprotonierung und Alkylierung von 10d

Metallierung mit Tertiärbutyllithium/Kaliumtertiärbutanolat

In einem mit Argon gefüllten Metallierungskolben wurden 1.1g (5mmol) 10d und 1.12g (10mmol) Kaliumtertiärbutanolat in 15ml Petrolether (Kp 30-50°C) suspendiert und auf 0°C abgekühlt. 5.5mmol Tertiärbutyllithium wurden tropfenweise während 0.5h zugegeben, es wurde 0.5h weitergerührt und dann auf Raumtemperatur aufgewärmt. Es wurde 15min bei Raumtemperatur weitergerührt. Das Gemisch wurde dann auf -14°C (Eis/Kochsalz) abgekühlt und 0.78g (5.5mmol) Methyljodid zugegeben. Nach 0.5h Rühren bei -14°C wurde auf Raumtemperatur aufgewärmt, mit 20ml Ether und 20ml Wasser geschüttelt und die organische Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde zweimal mit je 20ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Das ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigte ausschließlich 11da an.

Wurde 10d unter gleichen Bedingungen metalliert und anschließend mit Ethyljodid umgesetzt, so war im ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts ein Multiplett bei 6ppm zu sehen. Diese Multiplett deutet auf einen 1-Angriff des Ethyljodids auf das Anion von 10d hin. Dieses Multiplett trat nicht auf wenn die Metallierung mit n-Butyllithium/HMPT durchgeführt wurde.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 3-Silylenamine
11da-11db und 11de-11dg

1.1g (5mmol) 10d wurden in 20ml THF gelöst und auf 0°C abgekühlt. Es wurden 7.5mmol n-Butyllithium zugetropft und anschließend 2ml HMPT zugegeben. Das Gemisch wurde 8h bei 0°C gerührt und dann 5.5mmol des entsprechenden Alkylhalogenids zugegeben. Es wurde die jeweils angegebene Zeit weitergerührt und dann auf Raumtemperatur aufgewärmt. Es wurde mit 20ml Ether und 20ml Wasser geschüttelt, die organische Phase abgetrennt, zweimal mit 20ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand im Kugelrohrföfen destilliert.

1-N-Methylanilino-3-trimethylsilylbut-1-en 11da:

Gemisch der E,Z-Isomeren, E:Z=44:56, bestimmt aus den Peakhöhen der N-CH₃-Signale im ¹H-NMR-Spektrum

Ansatz: 5mmol

Elektrophil: Methyljodid

Farblose Flüssigkeit

Reaktionszeit: 1h

Ausbeute: 0.98g (84%)

Kp (Ofentemp.) 80°C 0.01 torr

C₁₄H₂₃NSi

ber. C 72.03% H 9.94% N 6.00%

M: 233.43

71.79

9.95

5.97

IR (flüssig)

2960 2950 1600 1495 1475 1395 1385 1320 1260 1245

880 865 855 850 840 830 770 745 690

¹H-NMR (C₆D₆)

Z-Isomer

E-Isomer

-0.02(s, 9H, Si(CH₃)₃)

0.0(s, 9H, Si(CH₃)₃)

1.02(d, J=7Hz, CH₃)

1.09(d, CH₃)

1.62-2.1(m, 1H, CH-Si)

2.72(s, 3H, N-CH₃)

4.74(d/d, J=7/8Hz, 1H, N-CH=CH)

4.63(d/d, N-CH=CH)

5.87(d, J=8Hz, 1H, N-CH=)

6.47(d, J=14Hz, 1H, N-CH=)

6.59-6.93(m, 3H) u. 7.01-7.37(m, 2H) arom. H

Die Zuordnung wurde durch Doppelresonanzexperimente bestätigt.

Bei Einstrahlung auf das Dublett bei 5.87 fällt das Dublett

von Dubletts bei 4.74 zu einem Dublett zusammen. Bei Ein-

strahlung auf das Multiplett bei 4.74 fallen die Dubletts

bei 5.87(Z) und 6.47(E) jeweils zu einem Singulett zu-

sammen.

¹³C-NMR (C₆D₆)

-3.3(Si(CH₃)₃) 14.7(CH₃) 21.6(Si-CH) 38.8(N-CH₃)

112.3(N-CH=CH) 113.5(C_O) 117.9(C_p) 129.0(C_m)

131.0(N-CH=) 148.4(s, C_i)

Signale bei 15.3 116.0 117.0 u. 147.6 weisen auf ein

Nebenisomer hin

1-N-Methylanilino-3-trimethylsilylpent-1-en 11db:

Gemisch der E,Z-Isomeren, E:Z=26:64, bestimmt aus den Peakhöhen der Singulets bei 2.83 und 2.90 im ^1H -NMR-Spektrum

Ansatz: 5mmol

Elektrophil: Ethyljodid

Farblose Flüssigkeit

Reaktionszeit: 1h

Ausbeute: 1.0g (81%)

Kp (Gfentemp.) 85°C 0.01 torr

$\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{NSi}$

ber. C 72.81% H 10.18% N 5.66%

M: 247.46

gef. 73.02 10.33 5.80

IR (flüssig)

2960 1600 1500 1330 1260 1250 865 855 850 840
750 690

^1H -NMR (C_6D_6).

Z-Isomer

E-Isomer

-0.03(s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)

0.03(s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$)

0.82-1.08(m, CH_3)

1.14-1.98(m, CH_2)

2.9(s, $\text{N}-\text{CH}_3$)

2.83(s, $\text{N}-\text{CH}_3$)

4.67(d/d, $J=7.5/8.5\text{Hz}$, $\text{N}-\text{CH}=\text{CH}$)

4.68(d/d, $J=8.3/11.5\text{Hz}$, $\text{N}-\text{CH}=\text{CH}$)

6.03(d, $J=8.5\text{Hz}$, $\text{N}-\text{CH}=\text{CH}$)

6.51(d, $J=11.5\text{Hz}$, $\text{N}-\text{CH}=\text{CH}$)

6.69-7.01(m, 3H) u. 7.10-7.45(m, 2H) aromat. H

1-N-Methtylanilino-3-trimethylsilyloct-1-en 11de:

Enthält Spuren des E-Isomeren

Ansatz: 5mmol

Elektrophil: n-Pentylbromid

Hellgelbe Flüssigkeit

Reaktionszeit: 2h

Ausbeute: 1.1g (76%)

Kp (Ofentemp.) 90°C 0.01 torr

C₁₈H₃₁NSi

ber. C 74.67% H 10.79% N 4.84%

M: 289.54

gef. 74.13 10.88 5.04

IR (flüssig)

2950 2920 1595 1500 1495 1490 1325 1245 855 830
745 685

¹H-NMR (C₆D₆)

-0.01(s, Si(CH₃)₃) 0.83 u. 1.19(jeweils höchster Peak in m, zusammen 11H, n-Pentyl-H) 1.64-2.09(m, 1H, CH-Si)
2.87(s, N-CH₃) 4.61(d/d, J=8.3/8.8Hz, 1H, N-CH=CH)
6.44-6.87(m, 3H) u. 6.94-7.33(m, 2H) aromat. H

¹³C-NMR (C₆D₆)

-2.7(q, Si(CH₃)₃) 14.2(q, CH₃) 22.9(t, CH₂-CHSi)
28.1 29.8 30.7 u. 32.4(C von Pentylrest und CH-Si)
38.8(q, N-CH₃) 123.9?(d, N-CH=CH) 114.0(d, C_O) 118.3(d, C_P)
129.0(d, C_m) 132.3(d, N-CH=) 145.8(s, C_i)

E-isomer:

19.6(t, CH₂-CHSi) 39.3(q, N-CH₃) 106?(d, N-CH=CH)
116.3(d, C_O) 119.6(d, C_P) 148.6(s, C_i)

E-1-N-Methylanilino-3-trimethylsilylnon-1-en 11df:

Ansatz: 5mmol

Elektrophil: n-Hexylbromid

Gelbbraune Flüssigkeit

Reaktionszeit: 5h

Ausbeute: 1.2g (79%)

Kp (Ofentemp.) 100°C 0.01 torr

C₁₉H₃₃NSi

ber. C 75.18% H 10.96% N 4.61%

M: 303.56

gef. 74.90 11.09 4.71

IR (flüssig)

2960 2930 2880 2860 1640 1600 1330 1245 865 860

855 835 750 690

¹H-NMR (C₆D₆).

0.06(s, Si(CH₃)₃) 0.86(größter Peak im m, CH₃) u. 1.26(größter Peak im m, CH₂ vom Hexylrest) 2.17-2.57(m, 1H, CH-Si)

2.73(s, 3H, N-CH₃) 4.08-4.56(m, 1H, N-CH=CH)

6.34(d, J=13.5Hz, 1H, N-CH=) 6.48-6.80(m, 3H) u.

6.88-7.20(m, 3H) aromat. H

¹³C-NMR (C₆D₆)

-3.0(q, Si(CH₃)₃) 14.3(q, -CH₃) 23.1(t, CH₂-CH-Si)

29.4 29.6 30.1 30.5 u. 32.2(CH₂ von Hexylrest)

35.2(q, N-CH₃) 106.5(d, N-CH=CH) 116.2(d, C_O) 119.6(d, C_p)

129.2(d, C_m) 131.9(d, N-CH=) 148.0(s, C_i)

E-1-N-Methylanilino-3-trimethylsilylundec-1-en 11dg:

Enthält Spuren des Z-Isomeren

Ansatz: 5mmol

Elektrophil: n-Octylbromid

Farblose Flüssigkeit

Reaktionszeit:

Ausbeute: 1.3g (78%)

Kp (Ofentemp.) 120°C 0.01 torr

IR (flüssig)

2950 2920 2850 1600 1500 1330 1245 855 835 735 685

¹H-NMR (C₆D₆)

E-Isomer

Z-Isomer

0.0(s, Si(CH₃)₃)

0.04(s, Si(CH₃)₃)

0.8 u. 1.22(jeweils höchster

Peak in δ s, CH₂ des Octylrests)

2.3-2.8(m, 1H, CH-Si)

2.8(s, N-CH₃)

4.1-4.5(m, N-CH=CH)

6.32(d, J=14Hz, 1H, N-CH=)

6.51-6.83(m, 3H) u. 6.89-7.2(m, 2H) arom. H

¹³C-NMR (C₆D₆)

-2.9(q, Si(CH₃)₃) 14.3(q, CH₃) 23.0(t, CH₂-Si)

29.3 29.5 29.8 29.9 30.2 30.6 32.2(CH₂ des Octylrests

und CH-Si) 35.3(q, N-CH₃) 106.8(d, N-CH=CH) 116.4(d, C_O)

120.0(d, C_p) 129.3(d, C_m) 132.1(d, N-CH=) 148.2(s, C_i)

Signale bei 113.0 u. 145.8 weisen auf das Z-Isomer hin.

1-Phenyl-3-trimethylsilylpropanon 12a:

2.96g (10mmol) 11a, dargestellt nach der Methode von Rauchschalbe²⁷, wurden in 50ml Ether gelöst und zusammen mit 8ml 4n Salzsäure 3h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde mit 50ml Methylenchlorid gut geschüttelt, die organische Phase abgetrennt und zweimal mit je 20ml Wasser gewaschen. Nach Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand wurde im Kugelrohrföfen destilliert.

Farblose Flüssigkeit

Kp (Ofentemp.) 65°C 0.01 torr

Ausbeute: 1.52g (73%)

C₁₂H₁₈OSi

ber. C 69.85% H 8.79%

M: 206.36

gef. 69.44 8.70

IR (flüssig)

2950 2900 1690 1600 1450 1250 1230 965 860 840
745 690

¹H-NMR (CDCl₃)

0.09(s, 9H, Si(CH₃)₃) 0.93(Mittelpunkt v. m, CH₂-Si)

2.96(Mittelpunkt v. m, A₂B₂-System, 2H, CH₂-CO)

7.3-7.8(m, 3H) u. 8.0-8.2(m, 2H) arom. H

¹³C-NMR (C₆D₆)

-1.7(Si(CH₃)₃) 10.9(t, CH₂-Si) 33.0(t, CH₂-CO)

128.0(d, C_o) 128.5(d, C_m) 132.6(d, C_p) 137.0(s, C_i)

200.6(s, C=O)

Allgemeine Methode zur Darstellung von 12aa - 12ad:

2.96g (10mmol) 2-(1-N-Methylanilino-1-phenyl-3-trimethylsilylprop-1-en) 11a wurden nach der zur Deprotonierung und Alkylierung von 11aa beschriebenen Methode deprotoniert und mit 11mmol des entsprechenden Alkylhalogenids umgesetzt. Nach Zugabe des Elektrophils wurde das Gemisch 1h (bei 12ac 2.5h) bei 0°C weiter gerührt und dann mit 50ml Wasser versetzt. Es wurden 20ml Ether zugegeben und geschüttelt, die organische Phase wurde abgetrennt und zweimal mit 20ml Wasser gewaschen. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, der Rückstand in 50ml Ether gelöst und mit 25ml 4n Salzsäure 8h am Rückfluß gekocht. Danach wurden 25ml Methylenchlorid zugegeben, gut geschüttelt und die organische Phase abgetrennt. Es wurde zweimal mit 20ml Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand wurde im Kugelrohr-
ofen destilliert.

1-Phenyl-3-trimethylsilylbutanon 12aa:

Farblose Flüssigkeit

Kp (Ofentemp.) 80°C 0.01 torr

Ausbeute: 1.6g (73%)

C₁₅H₂₀OSi

ber. C 70.85% H 9.15%

M: 220.39

gef. 70.93 9.19

IR (flüssig)

2960 2910 2880 1690 1450 1250 1230 860 840 750 690

¹H-NMR (CDCl₃)

0.04(s, Si(CH₃)₃) 0.94(d, J=7Hz, CH₃) 1.16-1.48(m, CH-Si)
2.62(d/d, J=16/9.8Hz) u. 2.96(d/d, J=16/4.8Hz) diastereotope CH₂
7.3-7.6 u. 7.8-8.1(m, aromat. H)

¹³C-NMR (CDCl₃)

-3.3(q, Si(CH₃)₃) 14.6(q, CH₃) 16.1(d, CH-Si) 40.8(t, CH₂)
128.0 u. 128.5(d, C_O u. C_m) 132.6(d, C_p) 137.4(s, C_i)
200.1(s, C=O)

1-Phenyl-5-trimethylsilylpentanon 12ab:

Farblose Flüssigkeit

Kp (Ofentemp.) 85°C 0.01 torr

Ausbeute: 1.99g (85%)

C₁₄H₂₂OSi

ber. C 71.73% H 9.46%

M: 234.41

gef. 71.82 9.36

IR (flüssig)

2960 2900 2875 1690 1600 1450 1250 1225 1210 860

835 745 690

¹H-NMR (CDCl₃)

0.07(s, Si(CH₃)₃) 0.89(t, J=7Hz, 3H, CH₃) 1.15-1.69(m, 3H, CH u. CH₂-CH₃)

2.93(Mittelpunkt v. m, 2H, CH₂-CO) 7.3-7.7(m, 3H) u. 7.9-8.1(m, 2H)

aromat.

aromat. H

Die Zuordnung wurde durch Doppelresonanzexperiment gesichert.

Bei Einstrahlung bei 1.4 geht das Multiplett bei 2.99 in ein Singulett über.

¹³C-NMR (CDCl₃)

-2.3(q, Si(CH₃)₃) 13.8(q, CH₃) 23.1(d, CH-Si) 23.4(t, CH₂-CH₃)

38.7(t, CH₂-CO) 128.0 u. 128.5(d, C_O u. C_m) 132.6(d, C_p)

137.5(s, C_i) 200.0(s, C=O)

1-Phenyl-3-trimethylsilyl-4-methylpentanon 12ac:

Farblose Flüssigkeit

Kp (Ofentemp.) 85°C 0.01 torr

Ausbeute: 1.9g (76%)

C₁₅H₂₄OSi

ber. C 72.52% H 9.74%

M: 248.44

gef. 72.55 9.36

IR (flüssig)

2970 2900 2880 1690 1600 1450 1255 1230 1215 860

835 750 690

¹H-NMR (CDCl₃)

0.05(s, 9H, Si(CH₃)₃) 0.88 u. 0.92(d, J=7Hz, diastereotope

Isopropyl-CH₃, zusammen 6H) 1.54-1.7(m, 1H, CH-Si)

1.81-2.21(m, 1H, CH(CH₃)₂) 3.01(Mittelpunkt v. m, ABX-

System, J_{AB}=17Hz, 2H, CH₂) 7.2-7.5(m, 3H) u. 7.7-7.9(m, 2H)

aromat. H

¹³C-NMR (CDCl₃)

-0.9(q, Si(CH₃)₃) 21.4 u. 22.8(q, diastereotope Isopropyl-CH₃)

28.3 u. 29.0(d, CH) 36.0(t, CH₂) 128.1 u. 128.6(d, C_O u. C_m)

132.7(d, C_p) 137.4(s, C_i) 201.0(s, C=O)

1-Phenyl-3-trimethylsilylhex-5-en-1-on 12ad:

Farblose Flüssigkeit

Kp. (Ofentemp.): 95°C 0.01 torr

Ausbeute: 1.93g (78%)

C₁₅H₂₂OSi

ber. C 73.11% H 9.00%

M: 246.42

gef. 73.15 9.06

IR (flüssig)

2960 2900 1690 1600 1450 1255 1220 995 915 855
835 750 690

¹H-NMR (CDCl₃)

0.04(s, Si(CH₃)₃) 1.34-1.71(m, CHSi) 1.80-2.39(m, CH₂-CH=)
2.91(d, J=6.8Hz, CH₂-CO) 7.2-7.6 u. 7.8-8.0(m, arom. H)

¹³C-NMR (CDCl₃)

-2.3(q, Si(CH₃)₃) 20.7(d, CH) 34.8(t, CH₂-CH=) 38.3(t, CH₂-CO)
115.7(t, CH=CH₂) 127.9 u. 128.5(d, C_o u. C_m) 132.6(d, C_p)
137.6(s, C_i) 138.4(d, CH=CH₂) 199.8(s, C=O)

Allgemeine Methode zur Darstellung der 3-Oxosilane 12be-12bg:

1.17g (5mmol) 1-N-Methylanilino-2-methyl-3-trimethylsilyl-prop-1-en 10b wurden mit 0.62g (5.5mmol) Kaliumtertiärbutanolat in 15ml Petrolether (Kp 30-50°C) suspendiert. Nach Abkühlen auf 0°C wurde mit 5.5mmol Tertiärbutyllithium 4h metalliert, anschließend wurden 5.5mmol des entsprechenden Alkylhalogenids zugegeben. Es wurde bis zur vollständigen Entfärbung der Lösung weitergerührt (1-1.5h) und dann 20ml Wasser zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt, zweimal mit 15ml Wasser gewaschen und mit 20ml 4n Salzsäure versetzt. Nach 24stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde mit 10ml Methylenchlorid ausgeschüttelt, die organische Phase zweimal mit 15ml Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand im Kugelrohrföfen destilliert.

2-Methyl-3-trimethylsilyloctanal 12be:

Farblose Flüssigkeit

Kp (Ofentemp.) 80°C 0.01 torr

Ausbeute: 1.9g (89%) (aus 10mmol 10b)

C₁₂H₂₆OSi

ber. C 67.22% H 12.22%

M: 214.42

gef. 67.39 12.38

IR (flüssig)

2970 2935 2865 2810 1720 1455 1250 835 745 685

¹H-NMR (C₆D₆)

-0.04 u. -0.01(s, diastereomere Si(CH₃)₃) 0.7-1.0(m)

1.15(s, breit) 1.8-2.44(m, CH-CHO) 9.44(s, CHO)

¹³C-NMR (C₆D₆)

(Zuordnung der Signale erschwert da Diastereomere)

-1.3 u. -0.7(q, Si(CH₃)₃) 10.5 u. 12.5(d, diastereomere CH-Si)

14.2(q, CH₂-CH₃) 22.9 26.6 28.3 29.3 30.4 32.3 u. 32.4(t, CH₂)

47.2 u. 47.9(d, CH-CHO) 203.8 u. 204.0(d, CHO)

2-Methyl-3-trimethylsilylnonanal 12bf:

Farblose Flüssigkeit

Kp (Ofentemp.) 85°C 0.01 torr

Ausbeute: 0.86g (75%)

C₁₃H₂₈OSi

ber. C 68.35% H 12.35%

M: 228.45

gef. 68.19 12.30

IR (flüssig)

2960 2930 2850 1725 1690 1250 850 835 750 685

¹H-NMR (C₆D₆)

-0.04(s, Si(CH₃)₃) 0.73-1.06(m) 1.24(s, breit)

1.9-2.3(m, CH-CHO) 9.35(s, CHO)

¹³C-NMR (C₆D₆)

-1.3 -0.7(q, Si(CH₃)₃) 10.4 12.4(d, CH-Si) 14.4(q, CH₂-CH₃)

23.1(t, CH₂) 26.1 27.6 28.3 29.5 29.7 29.8 30.0 30.7

31.1 47.2 47.8(d, CH-CHO) 203.9(, CHO)

2-Methyl-3-trimethylsilylundecanal 12bg:

Farblose Flüssigkeit

Kp (Ofentemp.) 90°C 0.01 torr

Ausbeute 1.48g (77%) (aus 7.5mmol 10b)

C₁₅H₃₂OSi

ber. C 70.24% H 12.57%

M: 256.50

gef. 70.46 12.69

IR (flüssig)

2960 2930 2850 1725 1250 850 835

¹H-NMR (C₆D₆)

0.03(s, Si(CH₃)₃) 0.6-1.05(m) 1.27(s, breit)

1.85-2.5(m, CH-CHO) 9.5(s, CHO)

¹³C-NMR (C₆D₆)

0.56(q, Si(CH₃)₃) 10.6 12.7(d, CHSi) 14.4(q, CH₂-CH₃)

23.2(t, CH₂) 26.4 26.9 27.9 28.5 30.0 30.2 30.9

32.4 47.4 u. 48.0(d, CH-CHO) 203.9 u. 204.2(d, CHO)

3-Phenyl-3-trimethylsilyl-propanal 12c

1.48g (5mmol) 10c wurden in 30ml Ether gelöst, dazu wurden 10ml 4n HCl gegeben und das Gemisch 6h unter Rückfluß gekocht und dann auf Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurden 20ml Methylenchlorid und 10ml Wasser zugegeben. Die organische Phase wurde abgetrennt und zweimal mit 20ml Wasser gewaschen. Die wässrige Phase wurde zweimal mit 5ml Methylenchlorid gewaschen, die organischen Phasen wurden vereinigt. Die organische Phase wurde mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abrotiert. Der Rückstand wurde im Kugelrohrföfen destilliert.

Farblose Flüssigkeit

Kp (Ofentemperatur) 50°C 0.01 torr

Ausbeute 0.73g (71%)

C₁₂H₁₈OSi

ber. C 69.84% H 8.79%

M: 206.36

gef. 69.21 8.78

IR (flüssig)

2980 1725 1250 855 835 695

¹H-NMR (C₆D₆)

-0.12 (s, qH, Si(CH₃)₃) 2.27-2.97 (m, CH₂-CH-Si, zusammen 3H)

7.3-7.8 (m, 5H, aromat.) 9.86 (s, breit, CHO)

¹³C-NMR (C₆D₆)

-3.2 (q, Si(CH₃)₃) 30.2 (d, CHSi) 43.5 (t, -CH₂) 125.1 (d, C_p)

127.7 und 128.5 (d, C_m, C_p) 142.4 (s, C_i) 200.7 (d, CHO)

3-Phenyl-3-trimethylsilyl-pentanal 12cb

2.96g (10mmol) von 10c wurden in 20ml THF gelöst, und auf 0°C abgekühlt. Zu dieser Lösung wurden 11mmol n-Butyllithium zugetropft und 2ml HMPT zugegeben. Die Lösung färbte sich tiefrot. Diese Lösung wurde bei 0°C 6.5h gerührt, anschließend wurden 1.72g Ethyljodid (11mmol) zugegeben. Die Lösung wurde 1h bei 0°C gerührt. Das Gemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt und mit 20ml Wasser geschüttelt. Die organische Phase wurde abgetrennt, zweimal mit 20ml Wasser gewaschen, das Lösungsmittel abgezogen, 30ml Ether und 20ml 4n HCl zugegeben und das Gemisch 8h unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlung auf Raumtemperatur wurden 20ml Methylenchlorid zugegeben, die organische Phase nach schütteln abgetrennt, zweimal mit 20ml Wasser gewaschen und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand im Kugelrohrföfen destilliert.

Farblose Flüssigkeit	Kp (Ofentemperatur) 85°C	0.01 torr
	Ausbeute 1.70g (70%)	
$C_{14}H_{22}OSi$	ber. C 71.73%	H 9.46%
M: 234.41	gef. 71.77	9.45

IR (flüssig)

2960 2930 1720 1250 860 835 750 700

1H -NMR (C_6D_6)

0.26 (s, $Si(CH_3)_3$) 1.25 (Mittelpunkt von m, 3H, $-CH_3$)
 2.37 (Mittelpunkt von m, $-CH_2-CH_3$) 3.15 (Mittelpunkt von m, 2H, $-CH_2-CHO$) 6.68-7.73 (m, aromat.) 9.11 (m, 1H, CHO)

^{13}C -NMR (C_6D_6)

-2.7 ($Si(CH_3)_3$) 10.0 (CH_3) 26.7 ($\underline{CH}_2$) 34.9 ($\underline{C}-Si(CH_3)_3$)
 46.8 ($\underline{CH}_2-CHO$) 125.4 (C_p , Ph) 127.5 und 127.9 (C_m , C_o) 203.4 ($\underline{CHO}$)

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung von 3-Oxosilanen
12da-12dc und 12df-12dh

1.10g (5mmol) 1-N-Methylanilino-3-trimethylsilyl-propen-1 10d wurden in 20ml THF gelöst und auf 0°C abgekühlt. 7.5mmol n-Butyllithium wurden zugetropft, anschließend wurden 2ml HMPT zugegeben. Das Gemisch wurde bei 0°C 8h gerührt, mit 5.5mmol des entsprechenden Alkylhalogenids versetzt und für einige Stunden (12da, 12db und 12dc: 1h, 12df: 5h, 12dg: 2h, 12dh: 3h) bei 0°C gerührt, und danach auf Raumtemperatur erwärmt. Es wurden 20ml Ether und 20ml Wasser zugegeben und gut geschüttelt. Die organische Phase wurde abgetrennt, zweimal mit 20ml Wasser gewaschen, mit 4n HCl (13ml) versetzt, und bei Raumtemperatur 14h gerührt. Es wurden 25ml Methylenchlorid zugegeben, geschüttelt, und die organische Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde zweimal mit 15ml Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wurde destilliert.

3-Trimethylsilylbutanal 12da

Ansatz: 10mmol

Farblose Flüssigkeit

Elektrophil: CH_3J

Kp 42°C 13 torr

Ausbeute 1.05g (73%)

$\text{C}_7\text{H}_{16}\text{OSi}$

M: 144.29

ber. C 58.27% H 11.18%

gef. 57.91 11.37

IR (flüssig)

2960 2910 2880 1730 1255 860 845 755 695

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6)

-0.1 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) 0.7-1.4 (m, $-\text{CH}-\text{CH}_3$) 1.77-2.3 (m, CH_2-CO)
9.36 (m, CHO)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6)

-3.5 (q, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) 14.2 und 14.5 ($\text{CH}_3-\text{CH}-\text{Si}$) 46.1 (t, CH_2-CO)
201.2 (d, CHO)

3-Trimethylsilylpentanal 12db

Ansatz: 10mmol

Elektrophil: C_2H_5J

Farblose Flüssigkeit

Kp 62°C 13 torr

Ausbeute 1.20g (76%)

$C_8H_{18}OSi$

ber. C 60.69% H 11.46%

M: 158.32

gef. 59.83 11.31

IR (flüssig)

2960 2920 2900 2870 1720 1255 1245 835 745 685

1H -NMR (C_6D_6)

-0.08 (s, $Si(CH_3)_3$) 0.76 (t, $J=7Hz$, $-CH_3$) 0.80-1.6 (breite m, $-CHSi$ und CH_2-CH_3) 1.94-2.1 (m, $-CH_2-CHO$) 9.38 (t, $J=2.5Hz$, CHO)

^{13}C -NMR (C_6D_6)

-2.50 (q, $Si(CH_3)_3$) 13.9 (q, $-CH_3$) 21.9 (d, $CHSi$) 23.3 (t, $-CH_2-CH_3$) 44.3 (t, $CH_2-C=O$) 201.2 (d, CHO)

3-Trimethylsilyl-4-methylpentanal 12dc

Ansatz: 10mmol

Elektrophil: $\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{J}$

Farblose Flüssigkeit

Kp 100°C 15 torr

Ausbeute 1.38g (80%)

$\text{C}_9\text{H}_{20}\text{OSi}$

ber. C 62.72% H 11.70%

M: 172.34

gef. 63.50 12.03

IR (flüssig)

2950	2930	2910	2890	2885	2830	2870	1725	1720
1245	855	850	840	835	745			

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6)

0.44 (s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) 0.79 und 0.83 (d, $J=7\text{Hz}$, diastereotope CH_3)
 1.04-1.36 (m, 2H, CHSi und $\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$) 2.0-2.4 (m, 2H, CH_2-CHO)
 9.50 (Mittelpunkt von m, 1H, CHO)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6)

-0.6 (q, SiC) 21.6 und 23.7 (d, CHSi) 27.7 und 29.5 (d, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$)
 37.3 (t, CH_2-CHO) 42.0 (q, CH_3) 202.5 und 202.6 (d, CHO)

Die folgenden Signale konnten nicht zugeordnet werden:

14.8 23.2 28.7 29.6 30.3 32.2 178.7

3-Trimethylsilylnonanal 12df

Ansatz: 10mmol

Elektrophil: n-Hexylbromid

Farblose Flüssigkeit

Kp (Ofentemperatur) 70°C 0.01 torr

Ausbeute 0.80g (75%)

C₁₂H₂₆OSi

ber.

C 67.22% H 12.22%

M: 214.42

gef.

67.06

12.03

IR (flüssig)

2950 2920 2850 1720 1245 850 825 745 630

¹H-NMR (C₆D₆)

0.05 (s, Si(CH₃)₃) 0.92 und 1.25 (Mittelpunkt von 2 breite m, 14H, n-Hexyl Hs und CHSi) 2.06 (Mittelpunkt von m, AB Teil eines ABXY Systems, 2H, CH₂-CHO) 9.52 (m, γ Teil eines Aby Systems, 1H, CHO)

¹³C-NMR (C₆D₆)

-2.5 (q, Si(CH₃)₃) 14.2 (q, CH₃) 20.0 (d, CHSi) 23.0 (t, CH₂-CHSi) 29.5 29.8 30.7 32.1 (CH₂) 44.8 (t, CH₂-CHO) 201.0 (d, CHO)

3-Trimethylsilylundecanal 12dg

Ansatz: 10mmol

Elektrophil: n-Octylbromid

Farblose Flüssigkeit

Kp (Ofentemperatur) 80°C 0.01 torr

Ausbeute 1.90g (78%)

C₁₄H₃₀OSi

ber. C 69.35% H 12.47

M: 242.48

69.34 12.35

IR (flüssig)

2950 2920 2850 1725 1245 850 835 745 685

¹H-NMR (C₆D₆)

-0.07 (s, Si(CH₃)₃) 0.74 (t, broad, CH₃) 1.1 (s, broad, CH₂)
1.92 (d, broad, CH₂CO) 9.8 (t, J=2, CHO)

¹³C-NMR (C₆D₆)

-2.6 (q, Si(CH₃)₃) 14.3 (q, -CH₃) 19.8 (d, CHSi)
23.0 (t, CH₂-CHSi) 29.5 29.7 29.9 30.1 30.6 32.2 (CH₂)
44.7 (t, CH₂-CHO) 201.0 (d, CHO)

3-Trimethylsilyl-3-cyclopentylpropanal 12dh

Ansatz: 10mmol

Elektrophil: Cyclopentylbromid

Farblose Flüssigkeit

Kp (Ofentemperatur) 65°C 0.01 torr

Ausbeute 0.60g (61%)

C₁₁H₂₂OSi

ber. C 66.60% H 11.18%

M: 198.38

gef. 66.78 11.20

IR (flüssig)

2950 2910 2870 1720 1245 855 835

¹H-NMR (C₆D₆)

0.02 (s, Si(CH₃)₃) 0.71-1.91 (breit m, 10H, Cyclopentanring H und CHSi) 2.10 (Mittelpunkt von m, 1H, CHO)

¹³C-NMR (C₆D₆)

-1.4 (q, Si-C) 24.6 (d, CH-Si) 25.0 25.4 32.1 33.1 (t, Ringkohlenstoffe) 41.9 (t, Ring CH) 43.6 (t, CH₂-CHO) 201.4 und 201.5 (d, CHO)

Bromierung von 1-Phenyl-3-trimethylsilylbutanon 12aa

A. Bromierung von 12aa bei Raumtemperatur (mit elementarem Brom)

2.48g (8mmol) 12aa wurden in 50ml CCl_4 gelöst. Bei Raumtemperatur wurde eine Lösung von 8mmol Brom in 40ml CCl_4 innerhalb 1h tropfenweise zugegeben. Im Allgemeinen Teil ist das ^1H -NMR-Spektrum des Rohprodukts abgebildet (Spektrum 5-1). Das Lösungsmittel wurde abgezogen und der Rückstand in einer Mikrodestille destilliert. Zwei Fraktionen (Fraktion I und Fraktion II) wurden aufgefangen. Die ^1H -NMR-Spektren der Fraktionen (Fraktion I-Spektrum 5-2 und Fraktion II-Spektrum 5-3) sind im Allgemeinen Teil abgebildet und diskutiert.

B. Bromierung von 12aa bei 0°C (mit elementarem Brom)

3.09g (10mmol) 12aa wurden in 25ml CCl_4 gelöst, die Lösung auf 0°C gekühlt und eine Lösung von 5mmol Br_2 in CCl_4 tropfenweise unter Rühren zugegeben. Nach der Zugabe wurde einige Minuten weitergerührt und das Lösungsmittel abgezogen. Das ^1H -NMR-Spektrum des Rohprodukts zeigt das 12aa teilweise zu 13aa bromiert worden war. Der Rückstand wurde in 50ml absolutem CCl_4 gelöst, auf 0°C gekühlt und eine Lösung von 5mmol Br_2 in 20ml CCl_4 tropfenweise zugegeben. Nach einigen Minuten wurde das Lösungsmittel abgezogen. Das ^1H -NMR-Spektrum des Produkts zeigte daß es sich um ein Gemisch aus 12aa, 13aa und 16 handelte. Nach Destillation erhielt man zwei Fraktionen: Fraktion I (nur 9aa) und Fraktion II (Gemisch aus 12aa, 9aa und 16).

Darstellung von 1-Phenyl-2-brom-3-trimethylsilylpropanon 13a

2.70g (9mmol) 10a wurden in 50ml absolutem CCl_4 gelöst und auf 0°C gekühlt. Im Argonstrom wurde Lösung von 1.6g (10mmol) Brom in 20ml CCl_4 tropfenweise zugegeben. Es erfolgte sofortige Entfärbung. Nach Zugabe des Broms wurde die Lösung weitere 10min gerührt. 25ml eines Eis-Wasser Gemisches wurden zugegeben und 1h bei Raumtemperatur gerührt. Die CCl_4 -Phase wurde zweimal mit Eiswasser gewaschen, anschließend das CCl_4 abgezogen. Der Rückstand wurde im Kugelrohrföfen destilliert.

Farblose Flüssigkeit

Kp (Ofentemperatur) 120°C 0.01 torr

Ausbeute 1.8g (63%)

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{BrOSi}$

ber. C 50.53% H 6.00%

M: 285.26

gef. 51.58 6.01

IR (flüssig)

2960 2900 1680 1600 1585 1450 1405 1355 1250 1195 1185
1150 1055 960 855 805 765 750 715 685

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)

0.0 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) 1.48 (d/d, $J=14/4.75\text{Hz}$, 1H) und 2.01 (d/d, $J=14/10.5\text{Hz}$, 1H), diastereotype CH_2 5.4 (d/d, $J=10.5/4.75\text{Hz}$, 1H, CH) 7-7.5 (m, 3H) und 7.8-8.1 (m, 2H) arom.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3)

-1.0 (q, Si-C) 23.4 (t, CH_2) 46.1 (d, CH) 128.7 (d, C_m, C_o)
133.3 (d, C_p) 134.1 (s, C_i) 192.4 (s, O=C)

1-N-Methylanilino-1-phenyl-2-brom-3-trimethylsilylprop-1-en 14a
(Hal=Br)

1.48g (5mmol) 10a wurden in 20ml CCl_4 gelöst, mit 1.07g (6mmol) N-Bromsuccinimid versetzt und bei Raumtemperatur 1h gerührt. Es wurde abfiltriert und das Lösungsmittel abgezogen.

Ausbeute 1.8g (96%) Rohprodukt

Gemisch aus zwei Isomeren im Verhältnis 49:51.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)

0.11 und 0.14 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) 2.30 und 2.52 (s, 2H, $-\text{CH}_2-\text{Si}$)
2.94 und 3.18 (s, 3H, N- CH_3) 6.5-7.6 (m, aromat. H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3)

-0.6 (q, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) 29.1 und 30.3 (t, CH_2-Si) 37.3 und 37.7 (q, N- CH_3)
112.8 und 113.0 (d, C_o N-Ph) 117.2 und 117.6 (d, C_p N-Ph)
Die Signale bei 113.8 123.8 125.6 127.7 128.2 128.3 129.0
129.2 und 129.5 konnten nicht genau zugeordnet werden.
138.5 und 139.0 (s, C_i C-Ph) 147.0 und 147.3 (C_i N-Ph)

1-N-Methylanilino-1-phenyl-2-brom-3-trimethylsilylbut-1-en 14aa

1.55g (5mmol) 11aa wurden in 20ml CCl_4 gelöst. Dazu wurden 1.07g (6mmol) N-Bromsuccinimid zugegeben und bei Raumtemperatur 2.5h gerührt. Die Suspension wurde filtriert, das Filtrat zweimal mit 5ml CCl_4 gewaschen und das Lösungsmittel abgezogen.

Ausbeute 1.9g (98%) Rohprodukt

Gemisch aus zwei Isomeren im Verhältnis 74:26.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)

Haupt-Isomer: 0.073 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) 1.24 (d, $J=6.5\text{Hz}$, $-\text{CH}_3$)
2.29-2.73 (Signale der beiden Isomeren zusammen:

H-C-CH_3)

3.07 (s, 3H, N-CH_3)

Neben-Isomer: 0.105 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) 1.08 (d, $J=7\text{Hz}$, $-\text{CH}_3$)

2.81 (s, N-CH_3)

Für beide Isomere: 6.43-7.33 (m, arom. H)

Die Zuordnung wurde für Doppel-Resonanz Experiment bestätigt.

Nach Einstrahlung bei 2.29-2.73ppm gehen die Dubletts bei 1.08 und 1.24 in Singulets über.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3)

-1.9 und -0.5 ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) 13.9 und 15.6 (CH_3) 30.0 (CH_2Si)

37.5 und 39.0 (N-CH_3) 112.9 und 113.2 (C_o N-Ph)

117.3 und 117.7 (C_p N-Ph)

Die Signale bei 125.7 125.8 127.7 128.3 128.7 129.6

130.0 130.5 130.7 130.9 und 131.1 konnten nicht genau zugeordnet werden.

138.0 und 138.5 (C_i C-Ph) 146.8 und 147.9 (C_i N-Ph)

1-N-Methylanilino-1-phenyl-2-brom-3-trimethylsilylpent-2-en 14ab

1.62g (5mmol) 11ab wurden in 20ml CCl_4 gelöst und 1.07g (6mmol) N-Bromsuccinimid zugegeben. Das Gemisch wurde bei Raumtemperatur 4h gerührt. Es wurde filtriert und das Lösungsmittel abgezogen.

Hellorange Flüssigkeit

Ausbeute 1.86g (93%) Rohprodukt

Gemisch aus zwei Isomeren im Verhältnis 86:14

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)

0.12 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, H) 0.88 (N) und 0.95 (H) (t, $J=7\text{Hz}$, CH_3)
1.15-1.91 (m, CH_2) 2.31-2.67 (m, H-C-Si) 2.91 (s, N- CH_3) (N)
3.17 (s, N- CH_3) (H) 6.51-7.5ppm (m, arom. H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6)

-1.7 (Si-C) 14.2 (CH_3) 23.1 (CH_2) 37.3 (N- CH_3 (?))
38.3 (CH-Si (?)) 113.5 (C_o N-Ph) 117.5 (C_p N-Ph)

Die Signale bei 127.7 128.2 128.9 129.1 129.8 und 129.9 liegen dicht beieinander und könnten nicht zugeordnet werden.

1-N-Methylanilino-1-phenyl-2-chlor-3-trimethylsilylprop-1-en

14a (Hal=Cl)

2.96g (10mmol) 10a wurden in 20ml CCl_4 gelöst, dazu wurden 1.47g (11mmol) N-Chlorsuccinimid gegeben. Die Suspension wurde bei Raumtemperatur 2h gerührt, anschließend filtriert und das Lösungsmittel abgezogen.

Hellgelbe Flüssigkeit

Kp (Ofentemperatur) 120°C 0.01 torr

Ausbeute 2.97g (91%) Rohprodukt

$\text{C}_{19}\text{H}_{24}\text{NClSi}$

ber. N 4.25% C 69.17% H 7.33%

M: 329.945

gef. 4.11 69.64 7.30

IR (flüssig)

2970 1610 1510 1460 1360 1280 1270 1130 875 860 765 710

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)

0.1 und 0.2 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) 1.91 und 2.13 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{-Si}$)

2.81 und 3.01 (s, 3H, N-CH_3) 6.5-7.6 (m, aromat. H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3)

-0.66 (q, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) 26.9 und 27.9 (t, $\text{CH}_2\text{-Si}$) 37.4 und 37.6

(q, N-CH_3) 112.6 und 113.0 (d, C_o N-Ph) 117.2 und 117.6 (d,

C_p N-Ph)

Die Signale 127.6 127.8 128.1 128.8 129.1 und 129.2

konnten nicht genau zugeordnet werden.

132.3 und 132.4 (s, $=\text{C-Cl}$) 136.5 136.8 137.0 und 137.5 (N- C

und C_1) 147.3 und 147.6 (C_1 N-Ph)

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der chlorierten Enamine
im "Eintopfverfahren" aus 3a

Zu einer Lösung von 2.23g (10mmol) 3a in 20ml THF und 2ml HMPT wurden bei 0°C tropfenweise 11mmol n-Butyllithium zugegeben. Nach 2h Rühren bei 0°C wurden 11mmol Trimethylchlor-silan zugegeben und das Gemisch 1h bei 0°C gerührt. Anschlies-send wurden wieder 11mmol n-Butyllithium zugegeben und die Lösung weitere 3h bei 0°C gerührt. 11mmol des entsprechenden Alkyljodids wurden zugegeben und das Gemisch wurde 1h bei 0°C gerührt (genau wie bei der Vorschrift zur Darstellung von 11aa, 11ab und 11ac(2.5h)). Das Gemisch wurde auf Raumtempe-ratur erwärmt und mit 50ml Wasser verdünnt. Es Wurden 20ml Ether zugegeben und die organische Phase zweimal mit 20ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde abgetrennt, mit Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wurde in 25ml CCl₄ gelöst und wie für die einzelnen Verbindungen vom Typ 11a nachfolgend angegeben weiterverarbeitet.

1-N-Methylanilino-1-phenyl-2-chlor-3-trimethylsilylbut-1-en

14aa (Hal=Cl)

Die nach der allgemeinen Vorschrift erhaltene Lösung von 11aa wurde mit 1.6g (12mmol) N-Chlorsuccinimid bei Raumtemperatur 5h gerührt. Dann wurde filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und im Kugelrohrföfen destilliert.

Gelbe Flüssigkeit Kp (Ofentemperatur) 150°C 0.01 torr

Ausbeute 3.1g (91%)

$C_{20}H_{26}NClSi$	ber.	N 4.07%	C 69.84%	H 7.62%
M: 343.971	gef.	4.04	70.19	7.44

IR (flüssig)

2960 1600 1495 1345 1245 840 (breit) 745 695 690

1H -NMR ($CDCl_3$)

Die Signale deuten auf zwei Isomere hin.

Isomeren Verhältnis: Haupt Isomer (H) : Neben Isomer (N) = 77:23
 0.07 und 0.09 (N) (s, $Si(CH_3)_3$) 1.09 (H) und 1.25 (d, $J=6.8/7.0Hz$, CH_3) 2.42 (N) und 2.51 (q, $J=6.8/7.0Hz$, CH) 2.87 (N) und 3.09 (s, $N-CH_3$) 6.6-7.0 (m, 3H) und 7.1-7.6 (m, 7H)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$)

-1.9 (q, $Si(CH_3)_3$) 14.5 (q, CH_3) 28.7 (d, CH) 37.9 (q, $N-CH_3$) 112.9 (N) und 113.2 (d, C_{α} N-Ph) 117.2 und 117.6 (N) (d, $N-CH_3$)
 Die Signale bei 127.8 128.3 128.8 129.5 (d) und 137.7 137.9 und 139.2 (s) liegen dicht beieinander und konnten nicht zugeordnet werden.

147.2 (s, C_1 N-Ph)

1-N-Methylanilino-1-phenyl-2-chlor-3-trimethylsilylpent-1-en
14ab (Hal=Cl)

Die nach der allgemeinen Vorschrift erhaltene Lösung von 11ab wurde mit 2.0g (15mmol) N-Chlorsuccinimid und 0.2g α, α' -Azobutyronitril 14h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und im Kugelrohrföfen destilliert.

Hellgelbe Flüssigkeit

Kp (Ofentemperatur) 120°C 0.01 torr

Ausbeute 2.97g (83%)

$C_{21}H_{28}NClSi$

ber. N 3.91% C 70.46% H 7.88%

M: 357.998

gef. 3.65 70.98 7.89

IR (flüssig)

2960 1595 1495 1340 1250 1120 855 835 745 695

1H -NMR ($CDCl_3$)

Die Signale deuten auf zwei Isomere hin.

Isomeren Verhältnis: Haupt Isomer (H) : Neben Isomer (N) = 85:15

0.1 (s, 9H, $Si(CH_3)_3$) 0.72 (N) und 0.88 (t, $J=7/7Hz$, 3H, CH_3)

1.2-2 (m, 2H, CH_2) 2.28 (N) und 2.36 (d/d, $J=6/8.5$ und $4/12Hz$,

1H, CH) 2.88 (N) und 3.12 (s, 3H, $N-CH_3$) 6.5-6.9 (m, 3H) und

7.1-7.4 (m, 7H) (aromat. H)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$)

-1.7 (q, $Si(CH_3)_3$) 14.1 (q, CH_3) 21.8 (t, CH_2) 36.0 (d, CH)

38.3 (q, $N-CH_3$) 113.3 und 113.5 (N) (d, C_o N-Ph) 117.2 und 117.7 (N)

(d, C_p N-Ph)

Die Signale bei 127.6 128.1 128.8 129.3 (d) 137.9 138.1

und 139.8 (s) liegen dicht nebeneinander und konnten nicht zugeordnet werden.

147.2 (s, C_i N-Ph)

1-N-Methylanilino-1-phenyl-2-chlor-3-trimethylsilyl-4-methyl-
pent-1-en 14ac

Die nach der allgemeinen Vorschrift erhaltene Lösung von 11ac wurde mit 2.4g (18mmol) N-Chlorsuccinimid und 0.2g α, α' -Azobisobutyronitril 24h bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde filtriert, das Lösungsmittel abgezogen und im Kugelrohrföfen destilliert.

Braugelbe Flüssigkeit

Kp (Ofentemperatur) 160°C 0.01 torr

Ausbeute 3.0g (81%)

$C_{22}H_{30}NClSi$

ber. N 3.82 C 71.75 H 8.16

M: 372.025

gef. 3.77 71.03 8.13

IR (flüssig)

2970 1605 1510 1350 1255 865 850 (breit) 750 695

1H -NMR ($CDCl_3$)

Die Signale deuten auf zwei Isomere hin.

Isomeren Verhältnis: Haupt Isomer (H) : Neben Isomer (N) = 85:15

0.12 (N) und 0.21 (s, 9H, $Si(CH_3)_3$) 0.9 (m, 6H, CH_3)

1.75-2.27 (m, 2H, CH) 2.90 (N) und 3.12 (s, 3H, NCH_3)

6.4-6.8 (m, 3H) und 6.9-7.5 (m, 7H) (aromat. H)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$)

-0.23 (q, $Si(CH_3)_3$) 22.9 und 23.3 (q, diastereotope CH_3)

29.3 (d, CH) 38.3 (q, $N-CH_3$) 42.4 (d, CH-Si) 113.3 und 113.8

(N) (C_o N-Ph) 117.2 und 117.7 (N) (C_p N-Ph)

Die Signale bei 127.6 128.1 128.8 129.1 (d) 137.9 138.1

und 139.1 (s) liegen dicht nebeneinander und konnten nicht zugeordnet werden.

1-N-Methylanilino-2-chlor-3-trimethylsilylprop-1-en 14d (Hal=Cl)

2.2g (10mmol) 10d wurden in 30ml CCl_4 gelöst. Dazu wurden 12mmol N-Chlorsuccinimid und 0.2g α, α' -Azoisobutyronitril gegeben.

Die Suspension wurde bei Raumtemperatur 1h gerührt, filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wurde im Kugelrohrföfen destilliert (Ofentemperatur 100°C 0.01 torr).

Das Destillat wurde wieder in 20ml CCl_4 gelöst, filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Der Rückstand wurde im Kugelrohrföfen destilliert.

Hellgelbe Flüssigkeit

Kp (Ofentemperatur) 85°C 0.01 torr

Ausbeute 1.4g (55%)

$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{NClSi}$

ber. N 5.52% C 61.51% H 7.94%

M: 253.847

gef. 5.49 61.32 7.95

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)

0.07 und 0.125 (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$) 1.80 und 1.84 (s, $\text{CH}_2\text{-Si}$)

2.88 und 3.03 (s, N-CH_3) 5.87 und 6.0 (s, HC=) 6.5-7.3 (m, aromat. H)

Die Signale bei 0.11 2.76 (s) 3.56 (d, $J=8.3\text{Hz}$) und 4.7-5.02 (m)

gehören einer Verbindung bisher unbekannter Struktur an.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3)

-1.8 -1.3 24.9 27.3 37.4 38.4 113.2 113.4 114.0

118.3 122.8 126.0 126.8 127.1 128.7 129.0 129.5

130.5 135.1 143.6 147.7 147.8: keine Zuordnung

E-1-Phenylbut-2-en-1-on^{65,66} 9aa

2.23g (10mmol) 3a wurden mit n-Butyllithium und HMPT bei 0°C 2h in THF deprotoniert (wie bei der Darstellung von 10a) und mit Trimethylchlorsilan umgesetzt. Nach einstündigem Rühren bei 0°C wurden weiter 11mmol n-Butyllithium zuge-
tropft. Das Gemisch wurde bei 0°C 3h gerührt, 1.7g (12mmol) Methyljodid wurden zugestzt, das Gemisch bei 0°C 30min weiter-
gerührt und auf Raumtemperatur aufgewärmt. Es wurde genau wie bei der Darstellung von 11aa aufgearbeitet, das Roh-
produkt wurde aber in CCl₄ gelöst und mit N-Chlorsuccinimid chloriert wie bei der Darstellung von 14aa. Das Rohprodukt dieser Reaktion wurde auf 0°C gekühlt, 5ml Trifluoressig-
säure wurden zugegeben und das Gemisch 4h bei Raumtemperatur gerührt. 30ml Ether und 20ml 4n HCl wurden zugegeben und das Gemisch 60h unter Rückfluß gekocht. 20ml Methylenchlorid und 20ml Wasser wurden zugegeben, ausgeschüttelt und die organische Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde zweimal mit 20ml Wasser gewaschen. 1g festes KOH wurde langsam zugegeben und es wurde 2h gerührt. Die organische Phase wurde einmal mit 30ml Wasser gewaschen und das Lösungs-
mittel abgezogen. 1g Natriumfluorid und 40ml 95%iges Ethanol wurden zu dem Rückstand gegeben und das Gemisch 16h unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen und Filtrieren wurde die alkoholische Lösung mit wasserfreiem Kaliumcarbonat ge-
trocknet und der Alkohol abgezogen.

Hellgelbe Flüssigkeit Kp (Ofentemperatur) 70°C 0.01 torr
Ausbeute 1.2g (82%, GC-Reinheit 66%) Das Rohprodukt wurde destilliert.

IR (flüssig)

2370	2940	1675	1650	1630	1600	1585	1455	1335	1300
1225	1140	1040	1025	965	955	920	760	750	695

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3)

1.95 (d, $J=6\text{Hz}$, CH_3) 6.86-7.34 (ABX_3 -System, $J_{\text{AB}}=16\text{Hz}$,
Vinylprotonen) 7.4-7.6 (m, 3H) und 7.9-8.1 (m, 2H) (aromat. H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3)

18.6 (CH_3) 127.6 (OC-C=) 128.5 (C_o , C_m) 132.6 (C_p) 138.0 (C_i)
145.0 ($=\text{C-}$) 190.7 (C=O)

E-1-Phenylpent-2-en-1-on^{67,68} 9ab

2.23g (10mmol) 3a wurden mit n-Butyllithium und HMPT deprotoniert und mit Trimethylchlorsilan umgesetzt (wie bei der Darstellung von 10a). Nach Zugabe von TMCS wurde bei 0°C 1h gerührt und weiter 11mmol n-Butyllithium zugegeben. Das Gemisch wurde 3h gerührt und anschließend mit 12mmol Ethyljodid umgesetzt. Es wurde bei 0°C 30min gerührt, auf Raumtemperatur aufgewärmt, und genau wie bei der Darstellung von 11ab aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde in 25ml CCl₄ gelöst und wie bei der Darstellung von 14ab mit N-Chlor-succinimid chloriert. Nach Chlorierung wurden unter Eiskühlung 5ml Trifluoressigsäure zugegeben und das Gemisch bei Raumtemperatur 4h gerührt. Nach Zugabe von 30ml Ether und 20ml 4n HCl wurde das Gemisch 86h unter Rückfluß gekocht. 20ml Methylenchlorid und 20ml Wasser wurden zugegeben, das Gemisch gut geschüttelt und die organische Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde wieder zweimal mit 20ml Wasser gewaschen. 1g festes KOH wurde zugegeben und es wurde 2h bei Raumtemperatur gerührt. Die organische Phase wurde wieder mit 30ml Wasser gewaschen und das Lösungsmittel abrotiert. 1g Natriumfluorid und 40ml 95%iges Ethanol wurden zu dem Rückstand gegeben und das Gemisch 20h unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen und Filtrieren wurde die alkoholische Lösung mit wasserfreiem Kaliumcarbonat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen.

Hellgelbe Flüssigkeit

Kp (Ofentemperatur) 150°C 0.01 torr

Ausbeute 1.4g (87%, GC-Reinheit 63%) Das Rohprodukt wurde destilliert.

IR (flüssig)

1675	1655	1625	1600	1580	1450	1425	1350	1295	1285
1255	1220	1180	1005	995	980	825	790	760	735
695	665								

¹H-NMR (CDCl₃)

1.12 (t, J=7.5Hz, CH₃) 2.31 (d/q, J=6.0/7.5Hz, CH₂)
6.82-7.30 (ABX₂-System, JAB=15.5Hz, Vinylprotonen)
7.4-7.6 (m, 3H) und 7.9-8.1 (m, 2H) (aromat. H)

Die Zuordnung wurde durch Doppelresonanzexperiment gesichert.
Einstrahlung bei 2.3ppm gibt ein AB-System bei ca. 7ppm.
Einstrahlung bei 7.2ppm ergibt ein Quartett bei 2.3ppm.

^{13}C -NMR. (CDCl_3)

12.4 (CH_3) 25.9 (CH_2) 125.0 ($\text{O}=\text{C}-\underline{\text{C}}=$) 128.6 (C_o ; C_m)

132.6 (C_p) 151.3 ($=\underline{\text{C}}-\text{C}$) 191.1 ($\text{C}=\text{O}$)

1-Phenyl-3-ethoxypropan-1-on⁶⁴ 18

1.4g (5 mmol) 13a wurden in 50ml Ethanol gelöst. Dazu wurde eine Lösung von 2.1g (25mmol) NaHCO_3 in 30ml Ethanol gegeben. Das Gemisch wurde 2.5h unter Rückfluß gekocht, filtriert und das Filtrat zweimal mit 10ml Ethanol gewaschen, das Lösungsmittel wurde abgezogen. Das Rohprodukt wurde zweimal destilliert.

Hellgelbe Flüssigkeit Kp (Ofentemperatur) 85°C 0.01 torr
Ausbeute 0.74g (83%, GC-Reinheit 93.2%)

Es wurde keine befriedigende CH-Analyse erhalten.

IR (flüssig)

2980 2870 1685 1595 1445 1380 1360 1215 1115 745 690

¹H-NMR (CDCl_3)

0.63 (t, J=7Hz, 3H, CH_3) 2.68 (t, J=6.5Hz, 2H, CH_2)
2.94 (q, J=7Hz, 2H, $-\text{O}-\text{CH}_2$) 3.34 (t, J=6.5Hz, 2H, $-\text{O}-\text{CH}_2$)
6.8-7.2 (m, 3H) und 7.4-7.7 (m, 2H, aromat. H)

¹³C-NMR (CDCl_3)

15.1 (q, CH_3) 39.0 (t, $\text{O}=\text{C}-\text{CH}_2$) 65.8 und 66.5 (t, $\text{O}-\text{CH}_2$)
128.2 und 128.6 (d, C_o , C_m) 133.1 (d, C_p) 136.1 (s, C_i)
198.4 (s, $\text{O}=\text{C}$)

1-Phenyl-2-chlor-4-methylpentanon 19

2.23g (10mmol) 3a wurden mit n-Butyllithium und HMPT bei 0°C 2h in THF deprotoniert (wie bei der Darstellung von 10a) und mit Trimethylchlorsilan umgesetzt. Nach einstündigem Rühren bei 0°C wurden weitere 11mmol n-Butyllithium zuge-
tropft. Das Gemisch wurde 3h gerührt, es wurden 11mmol Isopropylbromid zugesetzt, das Gemisch bei 0°C 30min weiter-
gerührt und auf Raumtemperatur aufgewärmt. Es wurde genau wie bei der Darstellung von 11ac aufgearbeitet, das Roh-
produkt wurde aber in CCl₄ gelöst und mit N-Chlorsuccinimid chloriert, wie bei der Darstellung von 14ac (Hal=Cl). Das Rohprodukt dieser Reaktion wurde auf 0°C gekühlt, 5ml Trifluoressigsäure zugegeben und das Gemisch 4h bei
Raumtemperatur gerührt. 30ml Ether und 20ml 4n HCl wurden zugegeben und das Gemisch 92h unter Rückfluß gekocht. 20ml Methylenchlorid und 20ml Wasser wurden zugegeben,
ausgeschüttelt und die organische Phase abgetrennt. Die organische Phase wurde zweimal mit 20ml Wasser gewaschen. 1g festes KOH wurde langsam zugegeben und es wurde 2h gerührt.
Anschließend wurde einmal mit 30ml Wasser gewaschen und das Lösungsmittel abgezogen. 1g Natriumfluorid und 40ml 95%iges Ethanol wurden zu dem Rückstand gegeben und das
Gemisch 20h unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen und Filtrieren wurde die alkoholische Lösung mit wasserfreiem Kaliumcarbonat getrocknet und der Alkohol abgezogen.
Man erhielt ein Gemisch aus 12ac und 19. Farblose Flüssigkeit (1.3g) Kp (Ofentemperatur) 175°C 0.01 torr
Das Destillat wurde gaschromatographisch getrennt. Es bestand zu 24% aus 12ac und zu 42% aus 19.

Spektroskopische Daten von 19:

¹H-NMR (CDCl₃)

1.02 (d, breit, 6H, Isopropylrest) 1.51-2.25 (m, 3H, H-C-(CH₃)₂ und CH₂) 5.10 (t, J=7Hz, 1H, H-C-Cl) 7.2-8.0 (m, aromat. H)

¹³C-NMR (CDCl₃)

21.6 und 22.9 (q, diastereotope isopropyl CH₃) 25.3 (d, H-C-(CH₃)₂) 42.2 (t, CH₂) 56.1 (d, H-C-Cl) 128.8 (d, C_o/C_m) 133.7 (d, C_p) 134.6 (s, C₁) 193.7 (s, C=O)

9. Literaturverzeichnis

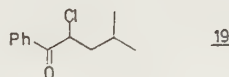
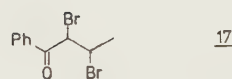
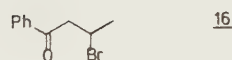
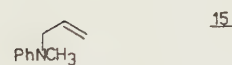
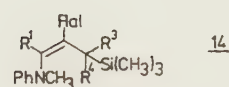
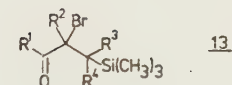
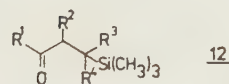
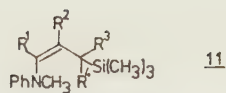
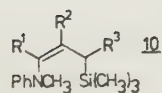
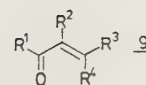
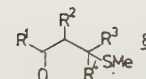
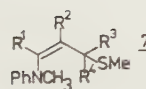
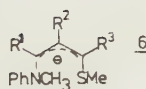
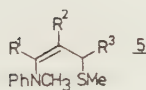
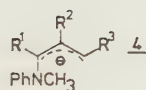
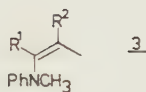
- 1) D. Seebach, Angew. Chem. 91, 259 (1979)
- 2) H. Ahlbrecht, Chimia 31, 391 (1977)
- 3) D.A. Evans, J.M. Takacs und K.M. Hurst J.Am.Chem.Soc. 101, 371 (1979)
- 4) D. Caine und A.S. Frobese, Tetrahedron Lett. 5167 (1978)
- 5) W.R. Baker und R.M. Coates, J.Org.Chem. 44, 1022 (1979)
- 6) E. Piers und H.F. Morton, J.Org.Chem. 44, 3437 (1979)
- 7) E.J. Corey, B.W. Erickson und R. Noyori, J.Am.Chem.Soc. 93, 1724 (1971)
- 8) K. Oshima, H. Yamamoto und H. Nozaki, Bull.Chem.Soc., Japan, 48, 1567 (1975)
- 9) J. Nakai, H. Shiono und M. Okawara, Tetrahedron Lett., 3625 (1974)
- 10) I. Hori, T. Hayashi und H. Midorikawa, Synthesis, 727 (1975)
- 11) T. Cohen, D.A. Bennett und A.J. Mura Jr., J.Org.Chem. 41, 2506 (1976)
- 12) K. Wada, H. Nakamura, T. Taguchi und H. Takei, Chem. Letters (1977) 345
- 13) K. Hirai und I. Kishida, Tetrahedron Lett. 2743 (1972)
- 14) M. Julia und B. Badet, Bl.Fr. 1975, 1363
- 15) K. Kondo und D. Tunemoto, Tetrahedron Lett. 1397 (1975)
- 16) J. Fayos, J. Clardy, L.J. Dolby und T. Farnham, J.Org. Chem. 42, 1349 (1977)
- 17) P. Bakuzis, M.L.F. Bakuzis und T.F. Weingartner, Tetrahedron Lett. 2371 (1978)
- 18) P.C. Conrad und P.L. Fuchs, J.Am.Chem.Soc., 100, 346 (1979)
- 19) H.J. Cristau, J.-P. Vors und H. Christol, Tetrahedron Lett. 2377 (1979)
- 20) I. Le Roux und R. Mantione, Tetrahedron Lett. 591 (1971)
- 21) B. Corbel, J.-P. Paugam, M. Dreux und P. Savignac, Tetrahedron Lett. 835 (1976)
- 22) J.C. Cîinet und L'instrumelle, Tetrahedron Lett. 1137 (1978)
- 23) I. Kuwajima und M. Kato, Tetrahedron Lett. 623 (1980)

- 24) (i) H.J. Reich und S. Shah, J.Am.Chem.Soc. 99, 263 (1977)
und (ii) H.J. Reich, P.M. Gold und F. Chow, Tetrahedron Lett. 4433 (1979)
- 25) A. Debal, T. Cuvigny und M. Larchevêque, Tetrahedron Lett. 3189 (1977)
- 26) (i) H. Ahlbrecht und G. Rauchschalbe, Synthesis 1973, 417
(ii) H. Ahlbrecht und G. Rauchschalbe, Synthesis 1974, 663
- 27) G. Rauchschalbe, Dissertation, Universität Gießen (1974)
- 28) H. Ahlbrecht und J. Eichler, Synthesis 1974, 672
- 29) H. Ahlbrecht und K. Vonder Heid, Synthesis 1979, 512
- 30) K. Vonder Heid, Dissertation, Universität Gießen (1976)
- 31) J. Eichler, Dissertation, Universität Gießen (1976)
- 32) K. Reucker, Dissertation, Universität Gießen (1977)
- 33) G. Bonnet, Dissertation, Universität Gießen (1980)
- 34) C.S. Sudheendranath, Diplomarbeit, Universität Gießen (1978)
- 35) (a) I. Fleming und J. Goldhill, J.Chem. Soc., Chem. Commun. 176 (1978)
(b) I. Fleming und J. Goldhill, J.Chem.Soc., Chem. Commun. 1493 (1980)
- 36) (a) D.J. Ager und I. Fleming, J.Chem.Soc., Chem.Comm. 177 (1978)
(b) D.J. Ager, I. Fleming und S.K. Patel, J.Chem.Soc., Perkin TransI, 2520 (1981)
- 37) I. Kuwajima, T. Tanaka und K. Atsumi, Chemistry Letters 779 (1979)
- 38) W. Raab, Dissertation, Universität Gießen (1980)
- 39) E. Ehlinger und P. Magnus, Tetrahedron Lett. 11 (1980)
- 40) P. W. K. Lau und T. H. Chan, Tetrahedron Lett. 2383 (1978)
- 41) D. Liesching, Dissertation, Universität Gießen (1979)
- 42) W. Oppolzer, R. C. Snowden und P. H. Briner, Helv.Chim. Acta 64, 2022 (1981)
- 43) M. Rivère und A. Lattes, Bull.Soc.Chim. France, 2539 (1967)
- 44) D.L.J. Clive, Tetrahedron, 34, 1049 (1978)
- 45) C. Eaborn, B. Eidenschink, P.M. Jackson und D.R.M. Walton, J.Organomet.Chem. 101, C40-42 (1975)

- 46) L.H. Sommer und N.S. Marans, J.Am.Chem.Soc., 72, 1935 (1950)
- 47) C.A. Burkhard und D.T. Hurd, Chem.Abstr. 46, 9121^A(1952)
- 48) N.V. Komarov, V.K. Roman und L.I. Komarova, Chem.Abstr. 66, 55546^A(1967)
- 49) A.G. Brook und J.B. Pierce, Canadian J.Chem. 42 (1964), 298
- 50) R.J. Fassenden, K.Seeler und M. Dagani, J.Org.Chem. 31, 2483 (1966)
- 51) I. Kuwajima, T. Tanaka und K. Atsumi, Chem. Letters 779 (1979)
- 52) D.N. Andreev und E.V. Kukharskaya, Chem.Abstr. 53, 6992^C (1959)
- 53) R. Kow und M.W. Rathke, J.Am.Chem.Soc., 95, 2715 (1973)
- 54) R.F. Huldrik und G.P. Withers, Tetrahedron Lett. 29 (1976)
- 55) R. Calas und J. Dunogues, C.R.Acad.Sci, Serie C 270, 855 (1970)
- 56) J. Dunogues, M. Bolourtchian, R. Calas und N. Duffaut, J.Organomet.Chem. 43, 157 (1972)
- 57) J. Dunogues, A. E. Kouya, R. Calas und N. Duffaut, J. Organomet. Chem. 43, 157 (1972)
- 58) Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie", Band XII/1 S. 22 (1970)
- 59) W.A. White und H. Weingarten, J.Org.Chem. 32, 213 (1967)
- 60) C. Mannich und H. Davidson, Chem.Ber. 69, 2106 (1936)
- 61) H. Ahlbrecht, H. Hanisch, W. Funk und R.D. Kalas, Tetrahedron 28, 5481 (1972)
- 62) V.L. Tweedie und J.C. Allabaschi, J.Org.Chem. 26, 3676 (1961)
- 63) R. Comi, R.W. Franck, M. Reitano und S.M. Weinreb, Tetrahedron Lett. 1973, 3107
- 64) T. Matsumoto, T. Nishida und H. Shirahama, J.Org.Chem. 1962, 27, 79
- 65) Beilstein 3 Er., Bd. VII, 1410
- 66) K.R. Bharucha, J.Chem.Soc., London, 2446 (1956)
- 67) Beilstein 3 Er., Bd. VII, 1431
- 68) E. Benary, Chem.Ber. 64, 2543 (1931)

Formelübersicht

- 97 -



Ich möchte meinen ehemaligen und jetzigen Kollegen für ihre beispielhafte Zusammenarbeit und moralische Unterstützung danken.

Ich danke Frau Sauerwein für die Aufnahme von IR-Spektren und den Herren R. Meurer, W. Kreiling und Dr. H.O. Kalinowski für die Aufnahmen der NMR-Spektren. Mein Dank gilt Herrn Dipl. chem. H. Simon, Frau K. Kronenberger und Herrn W. Löwenstein, die die gaschromatographischen und massenspektrometrischen Untersuchungen durchführten. Herrn A. Schönke danke ich für die Anfertigung der Elementaranalysen.

Unterhof 69/1006

6300 Gießen

Lebenslauf

Geburtsdatum: 13.10.42, Chickaballapur, Myore, Indien

Familienstand: verheiratet seit 1977 mit der Ärztin Malathirao,
1978 Geburt der Tochter Meghana.

Ausbildungszeit: 1946-1950 Primary School
1950-1953 Middle School
1953-1957 naturwissenschaftlicher Zweig der Highschool
1957 Beginn des Studiums der Chemie und
Physik an der Universität von Mysore
Nov. 1961 Abschluß als Bachelor of Science
Juni 1963- Research Assistant in Chemistry am
Juli 1970 Molkeréiforschungsinstitut in Bangalore,
Indien
1968 Associatship Examination der Institution
of Chemists - India
Aug. 1970- Laborant im Hauptlabor des Zentral-
Aug. 1971 krankenhauses von Tromsø/Norwegen
Okt. 1971- MTA am Neurochemischen Labor der Neuro-
Apr. 1973 chirurgischen Universitätsklinik in Gießen
Seit 1973 ordentlicher Student der Chemie an der
Justus-Liebig-Universität in Gießen
Mai 1977 mündliche Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
19. Sept. Prüfungszeugnis der Diplom-Chemiker-
1978 Hauptprüfung
Seit Okt. Beginn der Promotionsarbeit bei
1978 Professor Dr. H. Ahlbrecht

